АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

O. N. E. R. A.
Service de Documentation
19 AOUT 1947
3222
D

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXI

6

ВЫПУСК

ИЮНЬ 1947

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА ЛЕНИНГРАД

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редакционная коллегия

А. И. БРОДСКИЙ, А. А. ЖУХОВИЦКИЙ, В. А. КИСТЯКОВСКИЙ, С. Я. ПШЕЖЕЦКИЙ, Н. Н. СЕМЕНОВ, Я. К. СЫРКИН, Д. Л. ТАЛМУД, М. И. ТЕМКИН, А. Н. ТЕРЕНИН, А. Н. ФРУМКИН, В. Г. ХЛОПИН, Е. П. ЧЕРНЕВА

Редакторы:

Н. Н. СЕМЕНОВ и М. И. ТЕМКИН

Адрес редакции: Москва 19, Волхонка 14

ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ И СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СУЛЬФОАМИДОВ

Е. Н. Гурьянова

Исследование структуры, условий резонанса, сопоставление физических констант с химическим поведением органических сульфоамидов представляет большой интерес, особенно в связи с их бактериологической активностью.

В данной работе были измерены дипольные моменты и рефракции ряда сульфоамидов.

Результаты измерений и вычислений приведены в табл. 1, 1а, 2 и 3.

Обозначения в таблицах приняты следующие:

c — концентрация растворенного вещества, выраженная в молярных процентах.

ε — диэлектрическая постоянная раствора.

d — плотность раствора.

P_∞ — молекулярная поляризация вещества при бесконечном разведении. Экстраполяция молекулярной поляризации к бесконечному разведению производилась по формуле Хедестранда [1].

P_E — электронная поляризация вещества, принятая равной молярной рефракции для линии D натрия. Рефракция бензол-, p-толуол- и p-хлорбензолсульфоамидов была измерена (табл. 2), для остальных соединений вычислялась по аддитивной схеме с учетом экспериментально найденной величины рефракции $Ph—SO_2NH_2$.

μ — дипольный момент, вычисленный по формуле

$$\mu = 0{,}0127 \cdot 10^{-18} \sqrt{(P_\infty - P_E)\,T}.$$

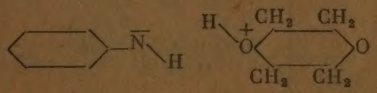
n(Li), n(Na), n($Hg_{зел}$) и n($Hg_{с\text{-}ф}$) — коэффициенты преломления растворов для длин волн 6707,9 Å (Li); 5896 Å (Na); 5460 Å ($Hg_{зел}$) и 4358,3 Å ($Hg_{с\text{-}ф}$) соответственно; R_ν — рефракция для данной частоты (ν).

Обсуждение результатов

Как известно, дипольные моменты веществ, содержащих в полярной группе атомы водорода (амины, вещества, содержащие группу OH, и др.), измеренные в диоксане, выше дипольных моментов, измеренных в бензоле.

Величина этой разницы значительно больше обычного влияния растворителя. Так, дипольный момент анилина в диоксане на 0,23 D [2] выше дипольного момента, измеренного в бензоле. Дипольный момент 4-аминодифенила в диоксане на 0,33 D [3] выше, чем в бензоле.

Увеличение момента в диоксане обусловлено взаимодействием атомов кислорода молекулы диоксана с атомами водорода аминогруппы. Схематически это взаимодействие можно изобразить появлением структур типа



(две структуры),

т. е. взаимодействие приводит к увеличению момента NH_2-группы.

Измеряя дипольные моменты сульфоамидов в диоксане, интересно было оценить диоксановый эффект в сульфоамидной группе. Для этого были

Таблица 1

Измерения в диоксане при 25°

c	ε	d

Бензолсульфоамид.
$P_\infty = 576,5$

c	ε	d
0	2,2089	1,02789
0,080	2,2386	1,02836
0,177	2,2751	1,02881
0,270	2,3117	1,02925
0,376	2,3504	1,02985
0,449	2,3783	1,03018

Бензилсульфоамид.
$P_\infty = 487,0$

c	ε	d
0	2,2089	1,02795
0,081	2,2345	—
0,159	2,2586	1,02871
0,240	2,2834	1,02908
0,287	2,2982	1,02936
0,350	2,3174	1,02964

Этилсульфоамид.
$P_\infty = 466,7$

c	ε	d
0	2,2047	1,02792
0,126	2,2432	1,02830
0,269	2,2847	1,02863
0,413	2,3310	1,02917
0,602	2,3881	1,02977
0,769	2,4387	1,03028

α-Нафталинсульфоамид.
$P_\infty = 599,6$

c	ε	d
0	2,2090	1,02833
0,045	2,2267	1,02858
0,117	2,2544	1,02906
0,200	2,2863	1,02960
0,319	2,3317	1,03037
0,447	2,3809	1,03123
0,567	2,4297	1,03207

β-Нафталинсульфоамид.
$P_\infty = 632,9$

c	ε	d
0	2,2113	1,02834
0,070	2,2397	1,02874
0,136	2,2658	1,02919
0,198	2,2931	1,02955
0,284	2,3266	1,03011
0,358	2,3575	1,03053
0,439	2,3896	1,03110

***p*-Толуолсульфоамид.**
$P_\infty = 645,3$

c	ε	d
0	2,2090	1,02797
0,074	2,2353	1,02831
0,194	2,2905	1,02882
0,318	2,3424	1,02943
0,415	2,3830	1,02985
0,496	2,4170	1,03021

***p*-Хлорбензолсульфоамид.**
$P_\infty = 443,1$

c	ε	d
0	2,2180	1,02845
0,087	2,2428	1,02907
0,201	2,2743	1,02983
0,320	2,3078	1,03075
0,466	2,3492	1,03176
0,593	2,3848	1,03267

***p*-Бромбензолсульфоамид.**
$P_\infty = 449,4$

c	ε	d
0	2,2205	1,02817
0,080	2,2437	1,02914
0,168	2,2686	1,03016
0,288	2,3028	1,03178
0,394	2,3330	1,03271
0,473	2,3554	1,03389

***p*-Иодбензолсульфоамид.**
$P_\infty = 472,0$

c	ε	d
0	2,2142	1,02824
0,084	2,2388	1,02966
0,122	2,2504	1,03017
0,168	2,2647	1,03114
0,207	2,2773	1,03201

***p*-Аминобензолсульфоамид.**
P_∞ — 952,4

c	ε	d
0	2,2052	1,02835
0,184	2,3237	1,02960
0,301	2,3963	1,03035
0,409	2,4657	1,03108
0,513	2,5307	1,03176
0,693	2,6443	1,03293
0,864	2,7538	1,03408

***m*-Нитробензолсульфоамид.**
$P_\infty = 548,8$

c	ε	d
0	2,2096	1,02797
0,071	2,2345	1,02857
0,182	2,2737	1,02954
0,268	2,3039	1,03026
0,337	2,3283	1,03080
0,422	2,3586	1,03154

***p*-Нитротолуол-*o*-сульфоамид.**
$P_\infty = 466,4$

c	ε	d
0	2,2112	1,02833
0,047	2,2246	1,02858
0,104	2,2413	1,02890
0,156	2,2566	1,02925
0,213	2,2729	1,02964
0,308	2,2999	1,03022
0,429	2,3357	1,03103
0,704	2,4175	1,03280

Дифенилдисульфид-4 4′-дисульфоамид. $P_\infty = 938,9$

c	ε	d
0	2,2087	1,02739
0,012	2,2178	1,02792
0,021	2,2226	1,02802
0,031	2,2282	1,02825
0,044	2,2361	1,02868

Таблица 1а

Измерения в бензоле при 25°

c	ε	d
Бензолсульфоамид. $P_\infty = 502,3$		
0	2,2714	0,86967
0,020	2,2787	0,86980
0,043	2,2850	0,86984
0,059	2,2900	0,86998
0,061	2,2905	0,87000
Бензилсульфоамид $P_\infty = 375,5$		
0	2,2714	0,87286
0,040	2,2819	0,87319
0,072	2,2889	0,87334
0,130	2,3022	0,87372
0,192	2,3150	0,87417
0,240	2,3247	0,87446
Этилсульфоамид. $P_\infty = 360,4$		
0	2,2714	0,87273
0,049	2,2848	0,87303
0,103	2,2968	0,87320
0,168	2,3092	0,87343
0,236	2,3219	0,87373
p-Толуолсульфоамид. $P_\infty = 561,5$		
0	2,2714	0,86967
0,034	2,2854	0,86992
0,059	2,2926	0,87005
0,079	2,2999	0,87017
0,083	2,3013	0,87023
p-Хлорбензолсульфоамид. $P_\infty = 360,3$		
0	2,2714	0,87267
0,013	2,2742	0,87277
0,029	2,2776	—
0,048	2,2820	0,87306
0,079	2,2884	0,87341

Таблица 2

Измерения в этиловом спирте при 25°

c	n(Li)	n(Na)	n(Hg зел)	n(Hg с-ф)
Бензолсульфоамид. $R_{\nu=0} = 37,16$				
0,292	1,36164	1,36366	1,36525	1,37118
0,636	1,36314	1,36505	1,36625	1,37244
0,955	1,36465	1,36653	1,36730	1,37398
1,263	1,36577	1,36792	1,36908	1,37542
R_ν	39,20	40,01	40,70	42,77
p-Толуолсульфоамид. $R_{\nu=0} = 40,34$				
0,121	1,36107	1,36293	1,36444	1,37034
0,230	1,36135	1,36348	1,36489	1,37093
0,460	1,36257	1,36440	1,36607	1,37219
1,582	1,36323	1,36523	1,36671	1,37279
R_ν	42,60	43,32	44,05	46,12
p-Хлорбензолсульфоамид. $R_{\nu=0} = 44,17$				
0,220	1,36200	1,36348	1,36453	1,37051
0,514	1,36304	1,36514	1,36607	1,37219
0,878	1,36501	1,36699	1,36816	1,37422
R_ν	45,83	46,34	46,82	48,24

Таблица 3

Измерения в диоксане при 25°

Огранич. сульфоамиды	P_∞	P_E	$\mu \cdot 10^{18}$
В диоксане			
Бензолсульфоамид	576,5	40,0	5,09
Бензилсульфоамид	487,0	44,6	4,63
Этилсульфоамид	466,7	25,2	4,62
α-Нафталинсульфоамид	599,6	58,2	5,12
β-Нафталинсульфоамид	632,9	58,2	5,27
p-Толуолсульфоамид	645,3	44,6	5,39
p-Хлорбензолсульфоамид	443,1	44,9	4,39
p-Бромбензолсульфоамид	449,4	47,8	4,41
p-Иодбензолсульфоамид	472,0	52,8	4,50
p-Аминобензолсульфоамид	952,4	44,4	6,62
m-Нитробензолсульфоамид	548,8	46,5	4,93
p-Нитротолуол-*o*-сульфоамид	466,4	51,4	4,48
Дифенилдисульфид-4-4'-дисульфоамид	938,9	100,3	6,37
В бензоле			
Бензолсульфоамид	502,3	40,0	4,73
Бензилсульфоамид	375,5	44,6	4,02±0,05
Этилсульфоамид	360,4	25,2	4,03±0,1
p-Толуолсульфоамид	561,5	44,6	5,00
p-Хлорбензолсульфоамид	360,3	44,9	3,91

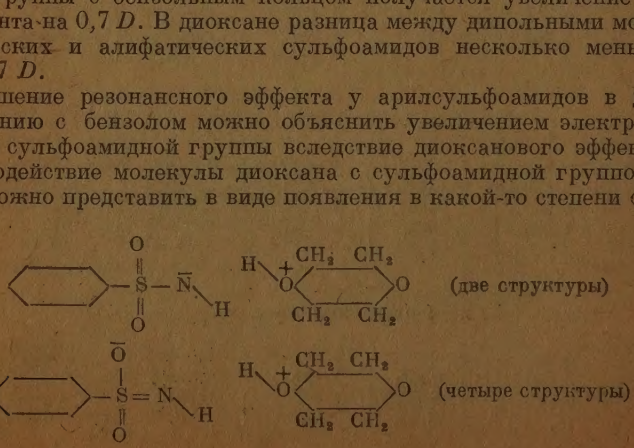
измерены дипольные моменты пяти (более или менее растворимых) сульфоамидов в бензоле. Разница между величинами дипольных моментов, измеренных в диоксане и в бензоле, для бензолсульфоамида равна 0,36 *D*; для *p*-толуолсульфоамида 0,39 *D*; для *p*-хлорбензолсульфоамида 0,48 *D*; бензилсульфоамида 0,61 *D*, этилсульфоамида 0,59 *D*.

Ввиду того что концентрации растворов сульфоамидов в бензоле невелики, для первых трех веществ не превышают 0,1 мол.%, и, следовательно, точность измерений здесь соответственно ниже, чем обычно, делать какие-либо существенные выводы относительно разницы диоксанового эффекта в различных сульфоамидах довольно затруднительно. Во всяком случае эти данные показывют, что в большинстве случаев взаимодействие между кислородом диоксана и группой NH_2 в сульфоамидах несколько выше, чем, например, в анилине.

Сопоставление дипольных моментов бензолсульфоамида (4,73 *D*) и этилсульфоамида (4,03 *D*) в бензоле показывает, что за счет резонанса сульфоамидной группы с бензольным кольцом получается увеличение дипольного момента на 0,7 *D*. В диоксане разница между дипольными моментами ароматических и алифатических сульфоамидов несколько меньше; она равна 0,47 *D*.

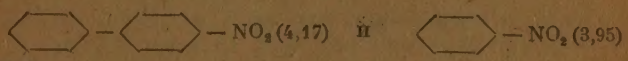
Уменьшение резонансного эффекта у арилсульфоамидов в диоксане по сравнению с бензолом можно объяснить увеличением электроотрицательности сульфоамидной группы вследствие диоксанового эффекта.

Взаимодействие молекулы диоксана с сульфоамидной группой схематически можно представить в виде появления в какой-то степени структур типа:

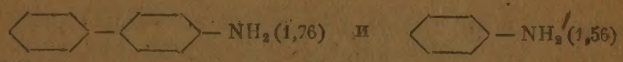


Электрон атома кислорода, переходя к сульфоамидной группе, будет препятствовать переходу электрона кольца к группе $—SO_2NH_2$. Следовательно, диоксановый эффект имеет двоякое влияние на дипольный момент ароматических сульфоамидов. С одной стороны, благодаря взаимодействию аминогруппы с атомом кислорода диоксана дипольный момент увеличивается, с другой стороны, соседство атома кислорода с сульфоамидной группой ухудшает условия резонанса между $—SO_2NH_2$ и ароматическим кольцом и приводит к снижению величины дипольного момента.

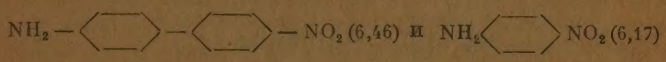
Уменьшение резонансного эффекта сульфоамидной группы с ароматическим кольцом, по сравнению с резонансом других групп, отчетливо видно при сопоставлении дипольных моментов следующих соединений. Разница дипольных моментов



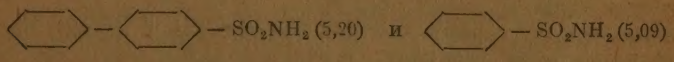
равна 0,22*D*,



равна 0,20*D*,

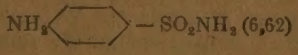


равна 0,29*D*, в то время как в соответствующих сульфоамидах разница дипольных моментов



равна 0,11*D* и

и

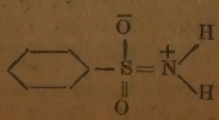


равна 0,09*D*.

Еще более резко это различие проявляется при сопоставлении дипольных моментов α- и β-нафталинсульфоамидов и α- и β-нафталинсульфохлоридов.

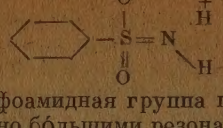
Дипольный момент α-нафталинсульфоамида (5,12 *D*) всего лишь на 0,03 *D* больше дипольного момента бензолсульфоамида (5,09), дипольный момент β-нафталинсульфоамида (5,27 *D*) на 0,18 *D* больше дипольного момента бензолсульфоамида (5,09 *D*); соответствующие разницы в случае сульфохлоридов равны 0,23 *D* и 0,43 *D*.

Однако диоксановый эффект, вероятно, не является единственной причиной, уменьшающей возможность резонанса сульфоамидной группы с ароматическим кольцом. Если сравнить сульфоамидную группу с сульфохлоридной, то в ароматических сульфохлоридах электрон кольца имеет три возможных перехода к группе SO_2Cl [4] (два атома кислорода и атом хлора). В сульфоамидах эта возможность сокращается до двух (два атома кислорода), кроме того этот переход может тормозиться наличием структур типа:



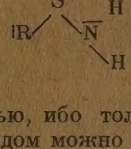
(две структуры)

или



(четыре структуры).

Вообще сульфоамидная группа по сравнению с сульфохлоридной обладает значительно бо́льшими резонансными возможностями внутри самой группы и это, вероятно, отражается на резонансе ее с ароматическим радикалом. Среди полярных структур этой группы, очевидно, большую роль играют структуры типа



с альтернирующей полярностью, ибо только наличием структур с положительно заряженным водородом можно объяснить, например, тот факт, что в сульфоамиде два атома водорода могут замещаться на атомы серебра:

$$SO_2(NH_2)_2 \rightarrow SO_2(NH)_2Ag_2.$$

Дипольный момент бензилсульфоамида равен дипольному моменту этилсульфоамида. Следовательно, в сульфоамидах так же, как и в сульфохлоридах, введение группы CH_2 между кольцом и $-SO_2NH_2$ нарушает резонанс между ними.

Переходя к вопросу о расположении сульфоамидной группы по отношению к ароматическому радикалу, следует оценить возможность свободного вращения как амидной группы вокруг связи S — N в сульфоамидной группе, так и всей сульфоамидной группы вокруг связи C — S. Если считать, что связи атома серы направлены по тетраэдру и расстояния C — S = =1,9 Å; $C-C_{бенз}$ =1,42 Å, C—H=1,08 Å; S—N=1,5 Å, N—H=1,0 Å, то при повороте группы NH_2 в сторону бензольного кольца один из атомов водорода аминогруппы оказывается на расстоянии 1,6 Å от ближайшего атома водорода бензольного кольца. На таком расстоянии между атомами водорода могут появиться достаточно большие силы отталкивания, и такая конфигурация будет мало выгодной энергетически.

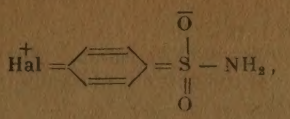
Если аминогруппа повернута так, что атомы водорода занимают положения, наиболее близкие к атомам кислорода сульфоамидной группы, то расстояние между водородом и кислородом оказывается равным 2,3 Å. Такое расстояние вполне достаточно для проявления сил притяжения между ними. Следовательно, свободное вращение группы NH_2 в SO_2NH маловероятно; очевидно, аминогруппа расположена так, что каждый атом водорода находится на возможно близком (2,3 Å) расстоянии от атома кислорода. Что касается вращения сульфоамидной группы, то оно, вероятно, сильно заторможено по тем же причинам, как и в случае сульфохлоридной группы [4].

Расстояния между атомами кислорода сульфоамидной группы и ближайшими атомами водорода бензольного кольца составляют 2,0—3,0 Å в зависимости от расположения группы $-SO_2NH_2$. На таком расстоянии возможно достаточно сильное взаимодействие между этими атомами, приводящее к торможению вращения сульфоамидной группы.

Сопоставим величины дипольных моментов *p*-толуолсульфоамида, *p*-галоидозамещенных бензолсульфоамидов и др. с их векторными суммами, видим, что, в отличие от сульфохлоридной группы, комбинация векторов $\overrightarrow{Ph—S}$; $\overrightarrow{S—O}$; $\overrightarrow{S—O}$ и $\overleftarrow{S—NH_2}$ дает суммарный вектор, составляющий довольно большой угол с осью бензольного кольца. Так, по дипольном

моменту *p*-толуолсульфоамида, измеренному в бензоле и в диоксане, угол оказывается равным 49° и 43° соответственно; дипольный момент *p*-хлорбензолсульфоамида, без учета разонанса, дает угол в 55°.

Последняя величина, вероятно, несколько велика, так как суммировать просто дипольные моменты хлорбензола (1,55 *D*) и бензолсульфоамида (5,09 *D*) для таких соединений нельзя, ибо в какой-то степени имеются структуры типа

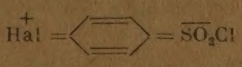


приводящие к увеличению момента.

Однако, как показано в случае сульфохлоридов, резонанс галоидов с сульфохлоридной группой дает увеличение момента на 0,1—0,3 *D*. В случае сульфоамидов условия резонанса несколько ухудшаются, поэтому порядок величины угла, составляемого группой — SO_2NH_2 с осью бензольного кольца, можно оценить также и из галоидозамещенных бензолсульфоамидов. Сопоставление экспериментальных данных приводит к выводу, что угол этот равен 40—50°.

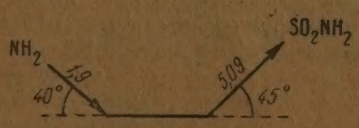
Если принять угол, составляемый вектором — SO_2NH_2 с осью бензольного кольца, в 45° и вычислить дипольные моменты галоидозамещенных бензольсульфоамидов по векторной сумме, то для *p*-хлорбензолсульфоамида вычисленный дипольный момент оказывается равным 4,14 *D*, экспериментальная величина — 4,39 *D*, разница между ними 0,25 *D*; соответствующие величины для *p*-бромбензолсульфоамида равны 4,16 *D* и 4,41 *D*, разница составляет 0,25 *D*; для *p*-иодбензолсульфоамида: 4,27 *D* и 4,50 *D*, разница 0,23 *D*. Если угол равен 50°, то разницы между найденными экспериментально и вычисленными дипольными моментами равны: 0,13; 0,13 и 0,11 *D* соответственно.

Обычно, если галоид в достаточной степени резонирует с другой замещающей группой (нитрогруппа, сульфохлоридная группа и др.), т. е. структуры типа

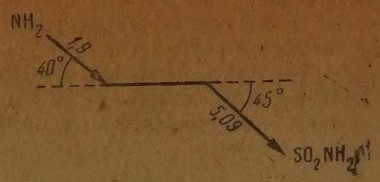


представлены значительно, то степень резонанса увеличивается от Cl к J. В случае сульфоамидов разница между экспериментальными и вычисленными дипольными моментами для Cl-, Br- и J-замещенных практически одинакова. Этот факт также может служить доказательством уменьшения резонанса сульфоамидной группы по сравнению с другими группами.

Что касается *p*-аминобензолсульфоамида, то вследствие того, что обе группы (NH_2 и SO_2NH_2) в этой молекуле нерегулярны, свободного вращения, по всей вероятности, не имеют, вычислить дипольный момент по векторной сумме невозможно. Однако можно попытаться сделать следующую оценку. Если векторы обеих групп направлены в одну сторону по отношению к оси кольца



то такое расположение дает минимальную величину дипольного момента, равную 5,44 *D*. Если группы направлены в разные стороны

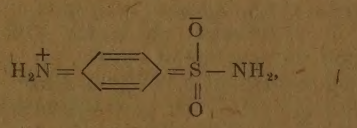


Дипольный момент такой структуры максимален и оказывается равным 6,95 *D*. Если считать, что аминогруппа копланарна с плоскостью кольца, то дипольный момент оказывается равным 6,57 *D*.

Экспериментальная величина дипольного момента *p*-аминобензолсульфоамида равна 6,62 *D*. Она довольно близко может быть передана векторной суммой при соответствующем подборе расположения NH_2 и SO_2NH_2 относительно друг друга.

Следовательно, подобно галоидам в галоидобензолсульфоамидах, аминогруппа не обладает повышенной полярностью в *p*-аминобензолсульфоамиде.

Очевидно, предположение Кемлера [3, 5] о наличии в *p*-аминобензолсульфоамиде в большой степени полярных структур типа



обусловливающих большую полярность группы NH_2 и ответственных за специфические действия стрептоцида, вряд ли может считаться однозначно доказанным*.

Сопоставление всех измеренных нами дипольных моментов сульфоамидов приводит к выводу, что сульфоамидная группа, обладая большими резонансными возможностями внутри себя, но очень сильно резонирует с ароматическими радикалами и другими замещенными группами. Во всяком случае, степень этого резонанса ниже, чем в NO_2, SO_2Cl и других замещенных арилах.

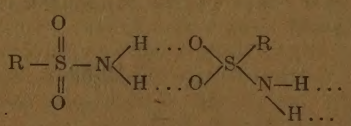
Экспериментальная часть

Дипольные моменты измерялись в диоксане и в бензоле при 25° методом биений. Прибор, на котором производилась работа, был описан ранее [2, 4].

Точность измерений дипольных моментов всех веществ в диоксане составляла 0,01—0,02 *D*. В бензоле, из-за плохой растворимости сульфоамидов (0,1 мол. %), точность несколько меньше, порядка 0,05 *D*.

Кроме того, при измерении дипольных моментов этилсульфоамида и бензилсульфоамида в бензоле при концентрациях выше 0,05—0,1 мол. % наблюдается отклонение величин диэлектрических постоянных растворов (ε) от прямолинейной зависимости против концентрации (C).

Очевидно, такое поведение вызвано ассоциацией молекул сульфоамида в бензольном растворе за счет водородной связи.



---

* Укажем, что двойная связь $=\overset{|}{S}=$ может быть также семиполярной за счет резонанса в связи S = O, т. е. $=\overset{|}{S}^{+}-O^{-}$ или $-\overset{|}{S}^{++}-O^{-}$.

Рефракция бензолсульфоамида, *p*-толуолсульфоамида и *p*-хлорбензолсульфоамида определялась в этиловом спирте при 25° на рефрактометре типа Пульфриха с кюветой, приспособленной для летучих растворителей. Измерения производились для различных длин волн и экстраполяцией определялось значение рефракции при бесконечной длине волны. Однако, учитывая, что дипольные моменты сульфоамидов достаточно велики, поправка на атомную поляризацию практически не изменит величины дипольного момента, электронная поляризация принималась равной молярной рефракции для *D* линии натрия.

Рефракция всех остальных сульфоамидов вычислялась по аддитивной схеме с учетом экспериментальной величины для $Ph - SO_2NH_2$.

Применяемый в качестве растворителя диоксан тщательно очищался и сушился кипячением с металлическим натрием в токе сухого азота. Последней стадией очистки было фракционирование с помощью вымораживания, причем все время диоксан находился над металлическим натрием и в соприкосновении с сухим азотом. Выделялась фракция диоксана, имеющая температуру плавления 11,8°. Хранился диоксан в запаянных ампулах. Очистка бензола производилась по методике, описанной ранее [2].

Исследуемые сульфоамиды приготовлялись и очищались следующим образом.

Бензолсульфоамид синтезирован из бензолсульфохлорида и карбоната аммония. Очищен двукратной перекристаллизацией из воды, температура плавления 162° (исправл.).

Бензилсульфоамид синтезирован по методу Липрихта и Пехмана [6], перекристаллизован из воды два раза, температура плавления 104° (исправл.).

Этилсульфоамид синтезирован путем пропускания сухого аммиака в эфирный раствор этилсульфохлорида. Очищен трехкратной перекристаллизацией из эфира; температура плавления 58,8° (исправл.).

α-Нафталинсульфоамид синтезирован по методу Кимберли [7], перекристаллизован три раза из этилового спирта; температура плавления 150,5° (исправл.).

β-Нафталинсульфоамид синтезирован по методу Майканара [8], перекристаллизован дважды из спирта; температура плавления 217°.

p-Толуолсульфоамид синтезирован по методу Волковой [9], очищен двукратной перекристаллизацией из воды; температура плавления 137,5° (исправл.).

p-Хлорбензолсульфоамид синтезирован по методу Гозлиха [10], очищен трехкратной перекристаллизацией из воды; температура плавления 146°.

p-Бромбензолсульфоамид синтезирован по методу Гозлиха [10], перекристаллизован два раза из воды; температура плавления 166,5° (исправл.).

p-Иодбензолсульфоамид синтезирован из *p*-иодбензолсульфохлорида и водного раствора аммиака, перекристаллизован три раза из спирта; температура плавления 194° (исправл.).

p-Аминобензолосульфоамид — фармацевтический препарат, очищен трехкратной перекристаллизацией из этилового спирта; температура плавления 163°.

m-Нитробензолсульфоамид синтезирован по методу Липрихта [11], очищен двукратной перекристаллизацией из воды; температура плавления 167° (исправл.).

p-Нитротолуол-*o*-сульфоамид синтезирован из *p*-нитротолуол-*o*-сульфохлорида и водного раствора аммиака, перекристаллизован два раза из воды; температура плавления 187°.

Дифенилдисульфид-4-4′-дисульфоамид синтезирован из соответствующего дисульфохлорида и водного раствора аммиака, очищен трехкратной перекристаллизацией из спирто-водной смеси (70 : 30); температура плавления 258° (исправл.).

В заключение считаю своим приятным долгом выразить благодарность проф. Я. К. Сыркину за интерес к работе и участие в обсуждении результатов.

Выводы

Измерены дипольные моменты: бензолсульфоамида, бензилсульфоамида, этилсульфоамида, α-нафталинсульфоамида, β-нафталинсульфоамида, *p*-толуолсульфоамида, *p*-хлорбензолсульфоамида, *p*-бромбензолсульфоамида, *p*-иодбензолсульфоамида, *p*-аминобензолсульфоамида, *m*-нитробензолсульфоамида, *p*-нитротолуол-*o*-сульфоамида и дифенилдисульфид-4-4′-дисульфоамида в диоксане.

Моменты бензолсульфоамида, *p*-толуолсульфоамида, *p*-хлорбензолсульфоамида, бензилсульфоамида и этилсульфоамида измерены также в бензоле.

Измерена рефракция бензолсульфоамида, *p*-толуолсульфоамида и *p*-хлорбензолсульфоамида при различных длинах волн.

Определена величина диоксанового эффекта в сульфоамидной группе, которая оказалась равной 0,4—0,6 *D*.

На основании экспериментальных и расчетных данных показано, что вращение сульфоамидной группы сильно заторможено. Дана оценка величины угла, составляемого суммарным вектором — SO_2NH_2 с осью бензольного кольца (40—50°), и сделан вывод относительно уменьшения резонанса сульфоамидной группы с ароматическим радикалом по сравнению с резонансом сульфохлоридной группы.

Дан анализ возможных причин, понижающих резонансный эффект в сульфоамидах.

Физико-химический институт им. Карпова
Лаборатория строения вещества
Москва

Поступила
16. XII. 1946

ЛИТЕРАТУРА

1. Hödestrand, Z. Phys. Chemie (B) 2, 429, 1929.
2. Васильев, Методика и результаты измерений дипольных моментов, диссертация, 1943, Москва.
3. Kumler, JACS 63, 2182, 1941.
4. Гурьянова, Журн. физ. хим. 21, 411, 1947.
5. Kumler, JACS 65, 2190, 1943.
6. Limpricht, B. 6, 535.
7. Kimberly, A. 114, 135.
8. Maikopar, C 1869, 711 стр.
9. Волкова, ЖРФХО 2, 166.
10. Goslich, A 180, 98, 106.
11. Limpricht, A 177, 65.

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ПРИРОДЕ ФОТОГРАФИЧЕСКОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ

К. В. Чибисов, А. А. Титов и А. А. Михайлова

Основываясь на квантовой теории твердого тела, Герни и Мотт [1] предложили следующую модель для механизма действия света на кристалл бромистого серебра. Фотон, поглощаясь ионами брома, переводит связанный электрон в зону проводимости, в результате чего этот электрон может передвигаться в кристалле, как свободный электрон в металле. Так как в кристаллах всегда имеются нарушения решетки или примеси инородных веществ, то можно думать, что в этих местах «для электрона существуют метастабильные положения, в которых он может временно задержаться и с которых он срывается под действием теплового излучения» (Герни и Мотт). В результате такого «застревания» фотоэлектронов в кристалле образуются отрицательно заряженные центры, которые, притягивая к себе ионы серебра, находящиеся в междуузлиях, разряжаются и вызывают образование коллоидных частиц металлического серебра. При продолжающемся действии света, когда какой-либо новый электрон встречается с частицей серебра, он задерживается на ней значительно прочнее — «электрон падает на более низкий уровень в металле и не может его самопроизвольно покинуть» (Герни и Мотт). Таким образом, частица серебра продолжает расти и вырастает до размеров «центра проявления».

Схема, предложенная Герни и Моттом, хорошо согласуется с результатами многочисленных исследований различных авторов [2] как в области фотолиза и фотопроводимости единичных кристаллов, так и в области собственно фотографических процессов. В настоящее время основные положения этой теории не встречают каких-либо серьезных возражений.

Представления, развитые Генри и Моттом о механизме образования скрытого изображения, заставляют критически отнестись к более старым взглядам на природу фотографической чувствительности (теории центров). Согласно этим взглядам, функция центров чувствительности сводится к «концентрированию» образующихся в микрокристалле атомов серебра, причем фотографическое значение приписывается лишь центрам, расположенным на поверхности микрокристалла.

Однако серьезное затруднение для дальнейшего развития теории фотографической чувствительности представляет незнание химической природы самих центров чувствительности и механизма их образования в процессе изготовления фотографической эмульсии.

Учитывая ряд критических замечаний [3] в отношении гипотезы Шеппарда, в настоящее время не приходится считать окончательно установленным, что центры чувствительности состоят только из сернистого серебра. С другой стороны, нельзя также признать убедительными и доводы других авторов, приводимые ими для доказательства существования других источников фотографической активности желатины [4].

Таким образом, для выяснения причин фотографической чувствительности прежде всего важно установить химическую природу местных нарушений кристаллической решетки эмульсионных микрокристаллов, а затем и их влияние на фотографические свойства эмульсии в связи с их расположением в объеме микрокристалла.

Экспериментальное исследование решало поставленную задачу двумя путями. Во-первых, изучалась кинетика взаимодействия ионов серебра с желатиной в гомогенной среде, в системе $AgNO_3$—раствор желатины; во-вторых, изучалась кинетика накопления негалоидного серебра в эмульсии в процессе ее химического созревания; параллельно с последними измерениями проводилось определение фотографических свойств.

Взаимодействие ионов серебра с желатиной

Навеска из 3 г воздушно-сухой желатины набухала в 77 мл дестиллированной воды, после чего плавилась на водяной бане при 50—55° С. После того как температура была доведена до 80°С, раствор желатины смешивался с 20,0 мл 0,002 *N* раствора $AgNO_3$. Полученная реакционная смесь в закрытой колбе устанавливалась в термостат, где выдерживалась в течение различного времени при 80° С.

Для того чтобы сразу же приостановить протекание всех подвергшихся наблюдению процессов после прекращения выдерживания в термостате, в реакционную смесь вводились 2 мл ледяной уксусной кислоты; затем полученная система выдерживалась в течение нескольких часов при комнатной температуре и подвергалась анализу. Анализ реакционной смеси заключался в определении общего количества прореагировавших с желатиной ионов серебра и определении сернистого серебра.

Первое определение велось с помощью обычного потенциометрического титрования с серебряным электродом. В предназначенную для анализа реакционную смесь вводилось 20,0 мл 0,004 *N* раствора KJ, избыток которого оттитровывался 0,002 *N* раствором $AgNO_3$. По разности между общим количеством введенного в реакционную смесь $AgNO_3$ и количеством введенного KJ определялось количество ионов серебра, необратимо прореагировавших с желатиной.

Сернистое серебро определялось по специально разработанному методу. Сущность метода заключалась в определении с помощью потенциометрического титрования ионов серебра, вытесненных из сернистого серебра ионами одновалентной меди согласно уравнению

$$Ag_2S + 2Cu^{\cdot\cdot} \rightarrow Cu_2S + 2Ag^{\cdot}.$$

При достаточно низких активных концентрациях ионов серебра (при избытке ионов иода) эта реакция протекает практически до конца. В присутствии желатины небольшой избыток ионов меди не оказывает на электрод отравляющего действия. Поэтому, определяя с помощью потенциометрического титрования количество освободившихся (после прибавления хлористой меди) ионов серебра и внося соответствующую поправку на образующееся количество иодистой меди, можно произвести определение сернистого серебра с точностью до $1 \cdot 10^{-7}$ г-экв на 1 г желатины.

Результаты исследования кинетики взаимодействия ионов серебра с одним из образцов желатины Московского желатинового завода, получен-

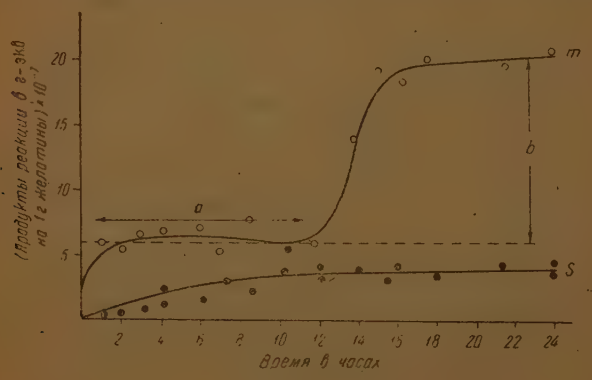


Рис. 1

ные с помощью описанной методики, приведены на рис. 1. На оси абсцисс отложено время реакции (t) в часах, а на оси ординат — разность между общим количеством прореагировавших ионов серебра и сернистым сереб-

ром (m) и количество сернистого серебра ($\overline{S}$); обе последние величины выражены в 10^{-7} долях грамм-эквивалента, приходящихся на 1 г желатины. Совершенно аналогичные по своей форме кривые были получены и на других образцах желатины.

Из чертежа видно, что кривая $\overline{S}$, относящаяся к сернистому серебру, расположена значительно ниже кривой m, построенной по разности, из чего следует, что сернистое серебро — не единственный продукт реакций взаимодействия ионов серебра с желатиной.

При рассмотрении чертежа обращает на себя внимание сложная форма кривой m, заставляющая предположить, что, помимо образования сернистого серебра, протекающего с постепенно убывающей скоростью, в желатине протекают по крайней мере еще две реакции: одна, заканчивающаяся относительно быстро и обусловливающая возникновение горизонтальной площадки a, и другая, возникающая явно лишь после некоторого индукционного периода и напоминающая автокаталитическую реакцию. Характерная форма кинетической кривой автокаталитической реакции становится особенно заметной, если через площадку a провести параллельную оси абсцисс прямую, которую принять затем за ось абсцисс верхней части кривой.

Было замечено, что начало подъема верхней части кривой m в некоторых системах совпадает с возникновением очень неустойчивой зеленой или красной окраски реакционной смеси; при дальнейшем выстаивании эта окраска исчезает и реакционная смесь приобретает темносерый оттенок. Принимая во внимание хорошо изученные красящие свойства металлических золей и, в частности, золей металлического серебра, которые, как известно [5], в зависимости от степени дисперсности могут иметь самые различные цвета, казалось вероятным предположить, что верхняя часть кривой m соответствует восстановительному процессу. Действительно, как показали наши опыты, введение в реакционную смесь уже небольших количеств чистого золя металлического серебра (приготовленного электрораспылением) приводит к значительному сокращению индукционного периода реакции, соответствующей верхней части кривой m, не оказывая при этом заметного влияния на скорость образования сернистого серебра.

Таким образом, полученные экспериментальные данные с достаточной убедительностью показывают, что в результате взаимодействия (при температуре 80° С) ионов серебра с желатиной в условиях гомогенной среды могут возникать по меньшей мере три совершенно различных процесса:

1) образование сернистого серебра, протекающее с постепенно убывающей скоростью;

2) образование металлического серебра, протекающее по закону автокаталитических реакций;

3) образование каких-то, повидимому, комплексных, соединений ионов серебра с желатиной, успевающее заканчиваться относительно быстро.

Все эти процессы приводят к очень небольшим выходам (порядка 10^{-6} г-экв на 1 г желатины) и должны рассматриваться, как протекающие с участием каких-то микропримесей или микрокомпонентов желатины.

Следует заметить, что приведенные здесь результаты носят, повидимому, общий характер, так как совершенно аналогичные кинетические кривые были получены и с многими другими образцами желатины.

Исследование процессов, протекающих при созревании фотографических эмульсий

Полученные нами при исследовании процесса взаимодействия ионов серебра с желатиной в гомогенной среде результаты, конечно, не могут быть безоговорочно перенесены на процессы, протекающие в условиях гетерогенной системы фотографической эмульсии. Поэтому представляло

интерес с помощью непосредственных методов проследить за превращениями, совершающимися при созревании фотографических эмульсий. Для этой цели приготовлялась фотографическая эмульсия. После эмульсификации и первого (физического) созревания в 2,5%-ном растворе желатины твердая фаза эмульсии — бромистое серебро — высаживалась концентрированным раствором сульфата натрия, промывалась декантацией и пептизировалась в 7%-ном растворе желатины того же образца, который применялся при исследовании кинетики взаимодействия ионов серебра с желатиной в гомогенной среде. Тотчас же после пептизации проводилось химическое созревание, заключавшееся в выдерживании эмульсии при температуре 50° С при непрерывном перемешивании. Через различные промежутки времени от эмульсии отбирались пробы, подвергавшиеся анализу. Аналогично предыдущей части исследования, анализ состоял из: 1) определения общего количества серебра, не связанного с галоидом; 2) определения сернистого серебра.

Однако здесь для анализа фотографических эмульсий применялись другие методы. Общее количество негалоидного серебра определялось с помощью несколько измененного метода Вейгерта и Люра[6]. Эмульсия, нанесенная тонким слоем на стенки колбы, после застудневания обрабатывалась для удаления галоидного серебра щелочным раствором тиосульфата, тщательно промывалась, обрабатывалась кислым ацетатным буферным раствором (pH = 4,6), снова промывалась и, наконец, обрабатывалась, при нагревании, концентрированной азотной кислотой. После разрушения желатины, нейтрализации аммиаком и подкисления уксусной кислотой раствор подвергался дифференциальному потенциометрическому титрованию иодистым калием.

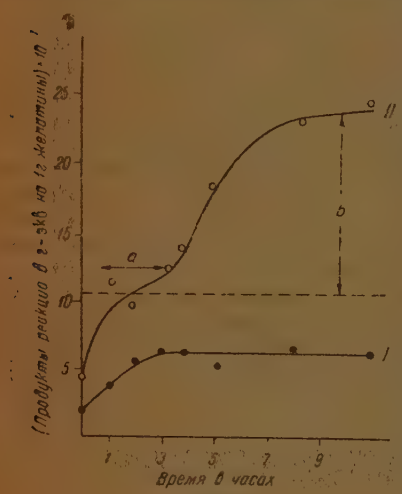


Рис. 2

Специально поставленные «глухие» опыты, заключавшиеся в анализе описанным методом чистых желатиновых слоев, обработанных тиосульфатным раствором бромистого серебра, показали, что определяемое негалоидное серебро не связано с возникновением случайных соединений, образующихся при обработке эмульсионного слоя тиосульфатом, а отвечает негалоидному серебру, образующемуся только при созревании эмульсий.

Сернистое серебро определялось по методу Шеппарда и Гудсона [7]. Из навески эмульсии высаживалась сульфатом натрия твердая фаза, которая в специальном сосуде обрабатывалась концентрированной соляной кислотой. Освобождающийся сероводород количественно улавливался щелочным раствором уксуснокислого цинка и с помощью реактивов — хлорного железа (окислителя) и диметил-*p*-фенилендиамина — давал метиленовую синюю. Количество последней, пропорциональное, очевидно, содержанию сернистого серебра в эмульсии, определялось спектрофотометрически.

С помощью описанных методов можно было определять количество образующихся продуктов реакции с точностью до 10^{-8} г-экв на 1 г желатины.

На рис. 2 приведены результаты исследования. На оси абсцисс отложено время (в часах), а на оси ординат — количество продуктов реакции, выраженное в 10^{-7} долях грамм-эквивалента, приходящихся на 1 г желатины. Кривая *I* соответствует кинетике образования сернистого серебра; кривая *II* — изменению во времени разности между общим количеством негалоидного серебра и сернистого серебра, которую мы в дальнейшем условно будем называть кривой «серебра созревания». При построении кривой сернистого серебра принималось во внимание общее количество желатины, участвовавшее как при физическом (первом), так и при химическом (втором) созреваниях; при построении кривой серебра созревания в расчет

принималась только желатина второго созревания. Причина такого различного построения кривых выяснится из дальнейшего.

Легко видеть, что при таком построении кривых последние обнаруживают полное сходство с кривыми, приведенными на рис. 1. Это сходство носит не только качественный (форма кривых), но и количественный характер. В самом деле, как видно из обоих чертежей, кривые сернистого серебра имеют практически одинаковую форму и практически совпадают с точностью до $1{,}0 \cdot 10^{-7}$ г-экв на 1 г желатины между собой по предельным значениям образующегося продукта реакции. Кривая серебра созревания, приведенная на рис. 2, по своей форме очень близка к кривой *m* рис. 1. При этом на обеих кривых отрезки *b* ординаты, заключенные между площадкой *a* и предельными значениями ординат, оказываются одинаковыми.

Трудно предположить, что такое совпадение результатов, полученных на различных системах и с помощью различных методов анализа, случайно. Вероятнее предположить, что в процессе химического созревания фотографической эмульсии, так же как и в смеси водных растворов желатины и нитрата серебра, наряду с образованием сернистого серебра, протекающего с постепенно убывающей скоростью, происходит образование металлического серебра, следующее закону автокаталитических реакций.

При сопоставлении кривых, приведенных на рис. 1 и 2, обращает на себя внимание разница в высотах площадок *a*: для случая фотографической эмульсии эта площадка расположена выше. Причина такого расхождения заложена в самом методе изготовления фотографических эмульсий. Как известно, химическому (второму) созреванию предшествует физическое (первое) созревание, в течение которого протекает процесс рекристаллизации, приводящий к росту эмульсионных зерен; работа Чибисова и Михайловой [8] показала, что этот процесс не имеет места при химическом созревании. Так как физическое созревание протекает в присутствии желатины, то нужно думать, что и здесь, как и при химическом созревании, могут образовываться центры, состоящие из металлического и сернистого серебра, с той лишь разницей, что благодаря процессу рекристаллизации при физическом созревании они «зарастают» и в конечном итоге в значительной своей части оказываются расположенными внутри микрокристаллов, образуя «внутренние» центры. Очевидно, что внутренние металлические центры не могут проявлять своей каталитической активности по отношению к реакции образования металлического серебра при химическом созревании и поэтому количество металлического серебра, образующееся при физическом созревании, должно составлять начальную точку кривой серебра созревания. Таким образом, высота площадки на кривой серебра созревания, в отличие от таковой на кривой *m* рис. 1, отвечает не только количеству образующихся комплексных соединений, а сумме количеств последних и металлического серебра, образованного в виде внутренних центров при физическом созревании.

Отсюда следует, что наблюдаемая на кривой серебра созревания автокаталитическая реакция относится лишь к желатине второго созревания; образование же сернистого серебра связано, повидимому, с общим количеством желатины.

Негалоидное серебро и фотографические свойства эмульсии

Параллельно с микроанализом твердой фазы определялись также фотографические свойства эмульсии. Для этого через различные промежутки времени от начала химического созревания (от эмульсии) отбирались пробы, которые наносились в виде тонкого ровного слоя на стеклянные пластинки. После высушивания пластинки экспонировались в сенситометре Хертера и Дриффильда, проявлялись и фиксировались в стандартных условиях. Оптическая плотность полей измерялась с помощью денсито-

метра Мартенса и на основании полученных значений строилась характеристическая кривая ($D=f$ (lg H)), с помощью которой определялась по точке инерции светочувствительность (S_i). Измеренная оптическая плотность неосвещенного участка давала плотность вуали (D_0).

Рис. 3, 4 и 5 относятся к различным эмульсиям, отличающимся друг от друга продолжительностями эмульсификаций, первого созревания и сортом желатины. На этих рисунках кривые серебра созревания и кривые сернистого серебра сопоставлены с кривыми изменения светочувствительности (S) и плотности вуали (D_0).

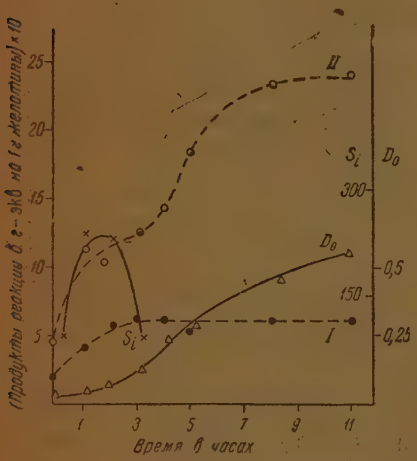


Рис. 3

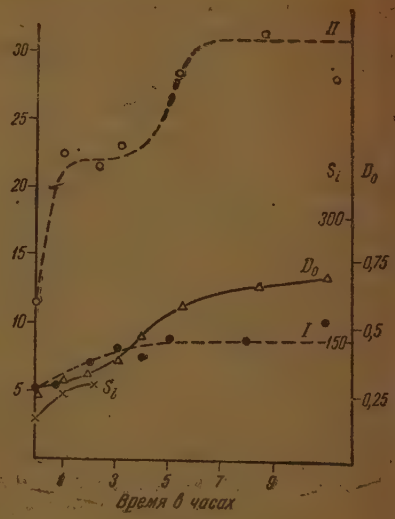


Рис. 4

Рассмотрение полученных данных позволяет сделать следующие выводы:

1. Изменение светочувствительности в процессе химического созревания совершается не монотонно, а проходит через максимум; положение максимума светочувствительности на оси времени не совпадает с явным увеличением плотности вуали, величина которой растет не равномерно, а проходит через некоторый период индукции, особенно отчетливо выявленный на рис. 3 и 4.

2. Изменение светочувствительности и плотности вуали в процессе химического созревания не связано явно с количеством образующегося сернистого серебра. На рис. 3 и 5 кривые сернистого серебра практически одинаковы, тогда как кривые светочувствительности резко, а кривые вуали заметно различаются между собою; с другой стороны, на рис. 4 кривая роста сернистого серебра расположена значительно выше соответствующих кривых на рис. 3 и 5, максимальные же значения светочувствительности на рис. 4 и 5 практически одинаковы, а на рис. 3 — значительно выше.

3. Наблюдается определенная зависимость между изменением фотографических свойств эмульсии и образованием в ней металлического серебра. Действительно, из приведенных кривых видно, что рост вуали протекает симбатно с ростом металлического серебра. Положение максимума светочувствительности во всех случаях соответствует индукционному периоду образования металлического серебра, так что падение светочувствительности после максимума начинается до начала более резкого роста плотности вуали.

4. Особый интерес представляет наблюдаемая зависимость между значениями ординаты площадок на кривой серебра созревания и максимальным значением светочувствительности. Из рассмотрения кривых следует, что высокому уровню площадки соответствует низкий максимум светочувствительности и наоборот.

Так как, согласно изложенным выше представлениям, высота площадки на кривой серебра созревания зависит от количества металлического серебра, образующего внутренние центры, то казалось правильным наблюдаемую зависимость между высотой площадки и максимальным значением светочувствительности объяснить конкурирующим действием внутренних

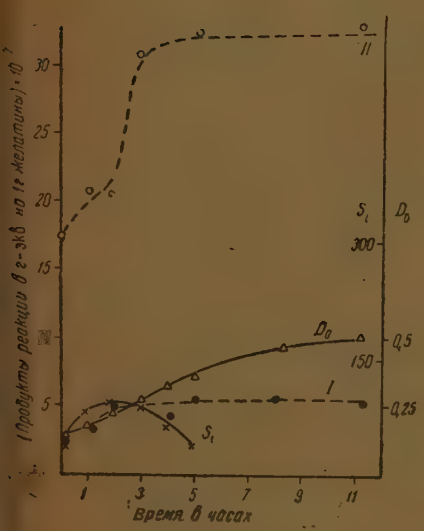


Рис. 5

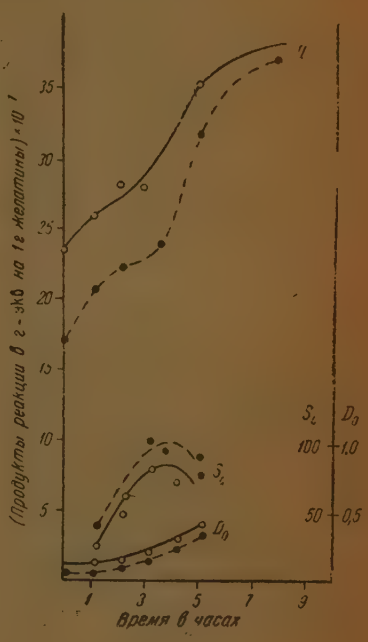


Рис. 6

нтров: чем больше внутренних центров в эмульсионном микрокристалле, м меньше вероятность выхода фотоэлектронов на внешние центры, тем ньше, следовательно, вероятность образования центра скрытого изображения.

На рис. 6 сопоставлены кривые негалоидного серебра, изменения светочувствительности и роста плотности вуали в процессе химического созревания двух эмульсий. В одну из этих эмульсий, для которой кривые проведены сплошной линией, в начале физического созревания было введено очень небольшое ($1{,}0 \cdot 10^{-6}$ г на 1 г желатины) количество гидразин-гидрата; в остальном процесс изготовления этой эмульсии ничем не отличался от другой, которая готовилась совершенно обычным способом. Из чертежа видно, что эмульсии, в которую был введен гидразин-гидрат, соответствует более высокий уровень площадки и меньшая светочувствительность. Введение в эмульсию в начале физического созревания гидразин-гидрата замедляет несколько образование металлического серебра (сокращает индукционный период) и, соответственно, вызывает ускорение роста вуали. По-видимому, какая-то доля металлических центров, возникших в результате замедляющего действия гидразин-гидрата при физическом созревании, все же попадает на поверхность микрокристаллов и поэтому ката-

литически ускоряет образование металлических центров, возникающих при химическом созревании.

На рис. 7* приведены результаты влияния на фотографические свойства эмульсии внутренних центров, состоящих из сернистого серебра. Аналогично тому, как это делалось в предыдущем опыте, в одну эмульсию в начале первого созревания вводился в количестве $2{,}50 \cdot 10^{-6}$ г на 1 г желатины дитионат натрия, приводящий, очевидно, к образованию, главным образом, внутренних центров сернистого серебра. Из сопоставления кривых изменения светочувствительности и плотности вуали в процессе химического созревания для эмульсии, содержащей дитионат натрия, и контрольной можно видеть, что образование внутренних центров сернистого серебра вызывает увеличение светочувствительности, т. е. оказывает действие, противоположное действию металлических внутренних центров.

Рис. 7

Полученные результаты хорошо согласуются с современной квантово-механической теорией скрытого изображения и дополняют эту теорию в части, касающейся интерпретации природы фотографической чувствительности.

В процессе изготовления фотографической эмульсии (при первом и втором созревании) ионы серебра кристаллической решетки эмульсионных микрокристаллов непрерывно вступают во взаимодействие с активными микропримесями желатины. В результате такого взаимодействия как внутри, так и на поверхности эмульсионного зерна возникают «загрязнения» — металлические и сернисто-серебряные центры, которые в фотографическом отношении имеют исключительно важное значение. Влияние этих центров на фотографические свойства эмульсии (светочувствительность и склонность к образованию вуали) в сильной степени зависит как от их химической природы, так и от их расположения в эмульсионном микрокристалле.

Опыт показывает, что образованные на поверхности микрокристалла (при химическом созревании) металлические центры оказываются значительно более эффективными, чем центры, состоящие из сернистого серебра. Нужно думать, что относительно бо́льшая эффективность металлических центров связана с своеобразным автокаталитическим характером кинетики их образования. В отличие от сернистого серебра, образование которого на поверхности эмульсионного зерна будет одинаково вероятным для всех участков поверхности и на протяжении всего процесса, образование металлических центров вследствие автокаталитического характера реакции будет происходить преимущественно в местах, в которых уже образовались зародыши металлического серебра. Таким образом, металлические центры, по сравнению с сернисто-серебряными центрами, обладают более благоприятными условиями для своего роста и, следовательно, должны образовывать более крупные нарушения структуры кристаллической решетки, создавая тем самым более глубокие электронные уровни.

Весьма возможно, однако, что и независимо от размера, лишь благодаря своей химической природе, металлический центр будет создавать нарушения с более глубокими электронными уровнями.

* Здесь, как и на рис. 6, все кривые, относящиеся к исследуемой эмульсии, изображены сплошной линией, а кривые, относящиеся к контрольной эмульсии — пунктиром.

Если допустить, что понижение полосы проводимости происходит в последовательности: бромистое серебро, сернистое серебро, металлическое серебро, то легко истолковать наблюдаемое действие внутренних центров.

В самой начальной стадии фотолиза, после акта поглощения кванта света, весьма важно сохранить фотоэлектрон от рекомбинации с атомом брома и создать ему возможность выхода на поверхность микрокристалла для образования там отрицательно заряженного центра, который вызвал бы затем ионный процесс, т. е. образование будущего центра проявления. Таким образом, для получения высокочувствительных эмульсионных зерен необходимо создать внутри кристаллической решетки последних такие нарушения, на которых фотоэлектроны могли бы только временно задержаться и покинуть их в результате теплового движения до завершения ионного процесса. Такую роль могут играть, повидимому, центры, состоящие из сернистого (а, может быть, и из иодистого) серебра, незаполненные полосы проводимости которых перекрывают, находясь в основном несколько ниже, таковые бромистого серебра. Возникновение внутри кристалла более глубоких потенциальных ям, обусловленное образованием внутренних металлических центров, приводит к понижению светочувствительности кристалла вследствие того, что, попадая на эти центры, фотоэлектроны уже «не могут их самопроизвольно покинуть», а это в конечном счете приводит к бесполезной затрате световой энергии на образование внутренних «центров скрытого изображения».

Поскольку образование скрытого изображения протекает в две стадии, не менее важную роль по сравнению с электронным процессом должен играть и ионный процесс. По существующим представлениям нейтрализация ионов серебра на заряженном центре происходит только за счет ионов серебра, находящихся в междуузлиях кристаллической решетки. Однако характерное изменение светочувствительности со временем химического созревания (падение светочувствительности, как правило, наступает раньше начала роста скрытой вуали) и предварительные опыты по фотолизу эмульсионных слоев заставляют предполагать, что существенное значение для ионного процесса должны иметь находящиеся на поверхности микрокристаллов те неустойчивые адсорбционные соединения, которые еще не успели за прошедшее время химического созревания разложиться до металлического серебра. Можно предполагать, что эти соединения, вследствие каталитического воздействия заряженного фотоэлектроном центра и, далее, цепной реакции их распада, могут играть роль своеобразных и эффективных доноров атомов серебра, способствуя тем самым образованию центра скрытого изображения без дополнительного притока энергии извне. Таким образом, представляется правильным считать, что светочувствительность фотографической эмульсии может зависеть не только от существования на поверхности и внутри кристалла центров различных размеров и различной химической природы, но и от существования на поверхности эмульсионного зерна особого рода лабильных адсорбционных соединений, которые еще не успели разложиться при созревании с образованием атомов серебра.

Выводы

1. С помощью специальных микроаналитических методов исследован процесс взаимодействия ионов серебра с желатиной как в гомогенной среде (раствор $AgNO_3$ — желатина), так и в фотографической эмульсии во время ее химического созревания. Показано, что в обоих случаях образуются сернистое серебро, металлическое серебро и термически устойчивые соединения ионов серебра с какими-то микрокомпонентами желатины.

2. Образование сернистого серебра происходит с постепенно убывающей скоростью; образование металлического серебра протекает по закону автокаталитических реакций.

3. Путем сопоставления данных микроанализа твердой фазы фотографической эмульсии с фотографическими свойствами последней показано, что образование центров металлического серебра определяет величину светочувствительности эмульсии и ее склонность к образованию вуали; рост скрытой вуали в процессе химического созревания протекает симбатно с образованием металлического серебра. Образование на поверхности эмульсионных микрокристаллов центров сернистого серебра имеет второстепенное значение.

4. Исследовано влияние внутренних центров на фотографические свойства эмульсии. Показано, что образование серебряных центров внутри эмульсионных микрокристаллов приводит к понижению, а образование сернистосеребряных центров — к повышению светочувствительности фотографических эмульсий. Установленное явление находится в хорошем согласии как с наблюденной кинетической картиной образования металлического и сернистого серебра, так и с современной квантово-механической моделью образования скрытого изображения.

Научно-исследовательский кино-фотоинститут
Лаборатория фотопроцессов
Москва

Поступила
27. XII. 1946

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Gurney a. N. Mott, Proc. Roy. Soc. (A) **164**, 151, 1938 (имеется русский перевод — Усп. хим. **7**, 1755, 1938).
2. C. E. Mees, The Theory of the Photographic Process. N. Y., 1942.
3. A. Charriou et S. Valette, IX Congr. Intern. Phot., 169, Paris, 1935.
4. A. Steigmann, Phot. Korr. **66**, 88, 1930; В. А. Бекунов, Фотокинохимпром. **3**, № 3, 18, 1935.
5. Voigt, Das Kolloide Silber, Leipzig, 1929.
6. F. Weigert u. F. Lühr, Ztschr. wiss. Phot. **27**, 312, 1930.
7. S. E. Sheppard a. J. H. Hudson, Ind. Eng. Chem. Annal. Ed. **2**, 73, 1930.
8. К. В. Чибисов и А. А. Михайлова, Труды НИКФИ, вып. 3, 143, 1935; **9**, 405, 1935.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ CO_2 УГЛЕМ НА СТЕНКАХ УГЛЕРОДНОГО КАНАЛА

О. А. Цуханова

В предыдущих работах [1], [2], [3], [4] сообщались результаты наших исследований реакции $C+O_2$ на стенках углеродного канала. Для учета реакции CO_2+C, которая в качестве вторичной может сопровождать реакцию горения, нами было предпринято изучение реакции CO_2+C тем же методом.

В задачу исследования входило определение влияния физических параметров на процесс и нахождение величин, характеризующих процесс с химической стороны. В качестве последней принято значение величины коэффициента суммарной скорости химической реакции α, определяемой из соотношения

$$k_S = \alpha C_{\text{пов}},$$

где k_S — количество прореагировавшего вещества на единице поверхности стенки в единицу времени, $C_{\text{пов}}$ — действующая концентрация газообразного реагента у поверхности.

Количество CO_2, прореагировавшей на стенке, должно компенсироваться поступлением реагирующего газа к поверхности за счет диффузии, т. е.

$$k_S = -D\left(\frac{\partial C}{\partial n}\right)_{\text{пов}} = \alpha C_{\text{пов}}, \tag{1}$$

где D — коэффициент диффузии, n — нормаль к поверхности.

Условие (1) является краевым условием для гетерогенного процесса, сопровождающегося диффузией. Расчет всех необходимых характеристик такого процесса может быть сделан на основании решения уравнения диффузии.

Если реакция протекает в условиях вынужденной диффузии на стенках цилиндрического углеродного канала, то уравнение диффузии может быть написано в виде

$$w(r)\frac{\partial C}{\partial z} = D\left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial C}{\partial r}\right), \tag{2}$$

где $w(r)$ — скорость газового потока; r, z — координаты; z — направлена по оси канала.

Краевые условия будут:

при $z=0$: $C=C_0$ (3)

при $r=R$: $-D\left(\frac{\partial C}{\partial r}\right)_R = \alpha C_R$, (4)

где C_0 — начальная концентрация CO_2; R — радиус канала.

Воспользуемся решением уравнения (2), данным Предводителевым [4] для случая ламинарного режима, когда $w(r)=w\left(1-\frac{r^2}{R^2}\right)$; оказывается, что для значений $\frac{\alpha R}{D}<2$ это решение может быть упрощено и имеет следующий вид

$$\frac{\overline{C}}{C_0} = e^{-2\mu^2\frac{Dl}{wd^2}}, \tag{5}$$

где C — средняя концентрация CO_2 по сечению канала $d=2R$ на расстоянии l от начала; $\mu_l=f\left(\frac{\alpha R}{D}\right)$, значения которой могут быть найдены из таблички (подробнее см. [4]).

μ	$\frac{\alpha R}{D}$	μ	$\frac{\alpha R}{D}$
0,1	0,0025108	1,0	0,28259
0,2	0,010048	1,2	0,43419
0,3	0,022735	1,5	0,74911
0,5	0,064354	1,7	1,08297
0,7	0,129906	2,0	2,0367

Формула (5) дает изменение средней концентрации CO_2 по сечению канала в зависимости от температуры, скорости газа, длины и диаметра канала. Используя опытные данные, можно рассчитать значение μ_l^2 и, следовательно, найти интересующую нас величину α.

Описание установки и методика опытов

Для изучения реакции $CO_2 + C$ нами была использована та же методика, какая была применена к изучению реакции $C + O_2$ [1], [2], [3].

Трубка из электродного угля, диаметром 7 мм и длиной 370 мм, помещалась вертикально. Нижний конец ее герметически соединялся с печью для подогрева дутья. На верхний конец трубки надевался талько-хлоритовый наконечник с холодильником, где охлаждались продукты реакции, поступавшие затем на анализ. Угольная трубка нагревалась током от понижающего трансформатора; сопротивлением служила самая трубка. Опыты велись при постоянной температуре угля; наиболее высокая температура была 1400° С. Предварительный подогрев дутья осуществлялся до температуры 600—700° С. Истинная скорость газа в канале менялась в пределах от 1 до 13 м/сек. Большинство опытов проведено с углекислотой, взятой из баллона, что соответствовало концентрации 96,5% CO_2, но часть опытов велась с концентрациями 8,2; 16; 33,5; 52,5 и 75,7% CO_2. Остальную часть газа составлял азот. Подробное описание установки и методики опытов можно найти в работах [1], [2] и [6].

Опыт велся в следующем порядке: после того как угольная трубка и печь для нагрева дутья были разогреты до заданной температуры, включалось дутье; расход газа сохранялся постоянным в течение всего опыта. Нагрев угля регулировался так, чтобы температура угля оставалась постоянной. В процессе опыта отмечалось время забора проб газа и регистрации температур. В результате отдельного опыта можно было определить средний состав газа в конце канала при заданной температуре угля и дутья, расходе дутья и концентрации CO_2.

Результаты опытов

Зависимость скорости восстановления CO_2 от времени

В отличие от реакции $C+O_2$, изучаемой в этих же условиях, состав газа по выходе из канала при постоянной температуре угля, расходе, температуре и составе дутья принимал постоянное значение только по прошествии довольно значительного времени от начала процесса. Для иллюстрации приведен рис. 1, где по оси ординат отложено содержание CO (в объемных процентах) в газе по выходе из канала, а по оси абсцисс — время, протекшее от начала опыта. Каждая кривая соответствует опыту при различных температурах угля. Начальный расход углекислоты составлял 8,3 л/м, концентрация — 96,5%. Из чертежа видно, что с повышением температуры сокращается время стабилизации. Как показали опыты с различными скоростями дутья, такое же влияние оказывает и повышение скорости.

В этой части своей работы мы не ставили своей задачей изучение явления стабилизации. Для дальнейших расчетов были использованы данные, полученные в условиях стабилизированного режима. Приведем некоторые сделанные нами качественные наблюдения, которые позволяют притти к выводу, что это явление связано прежде всего с разрыхлением поверхности угля и прилегающего слоя.

1. После опытов, проведенных при температуре 1200° и выше, поверхность угля заметно разрыхлялась на глубину 0,5—1 мм и вместо гладкой и блестящей становилась бархатистой на вид. Разрыхленный слой при

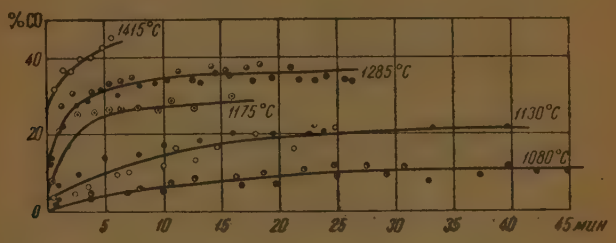


Рис. 1. Зависимость процента образовавшейся CO от времени при различных температурах угля

встряхивании частично осыпался в виде порошка. При более низких температурах не так резко обнаруживалась видимая граница разрыхленного слоя, но вся толща угля становилась более пористой.

2. Предварительное прокаливание трубок в течение нескольких часов в токе азота ничего не изменяло; подвергнутый такой обработке уголь вел себя так же, как и свежий.

3. Остановка опыта, т. е. прекращение подачи CO_2, и охлаждение угля, а затем последующее возобновление опыта не нарушали плавного хода кривой зависимости выхода CO от времени. Процесс возобновлялся на той стадии, на которой он был прекращен.

Из литературных данных только в работе Саввинова [5] имеется указание на то, что скорость реакции CO_2+C возрастает с течением времени. Но и в других работах отмечалось, что повторяемые результаты могут быть получены лишь при том условии, если измерения производить через определенный промежуток времени от начала опыта.

Зависимость скорости восстановления от концентрации углекислоты

Для определения зависимости скорости восстановления от концентрации CO_2 была проведена серия опытов при одной и той же температуре угля (1260°) и расходе CO_2 ($Pe\frac{d}{l}\approx 7{,}5$), но разных значениях начальной концентрации CO_2. Результаты опытов представлены на рис. 2. Процент образовавшейся окиси углерода, как это видно из рис. 2, прямо пропорционален средней концентрации CO_2 по длине канала. При постоянной скорости CO_2 процент образовавшееся окиси углерода пропорционален количеству прореагировавшей углекислоты. Из анализа решения уравнения (2) следует, что при данном значении радиуса канала средняя концентрация по сечению пропорциональна концентрации у поверхности. Следовательно, на основании зависимости, представленной на рис. 2, можно сделать вывод, что скорость восстановления пропорциональна поверхностной концентрации, т. е. оправдывается условие (1). К таким же выводам пришли и Майерс [9, 10], Саввинов [5], Вулис и Витман [7]. Альтшулер и Чуханов [8] делают заключение об отклонении от этого за-

кона и об изменении порядка реакции от нулевого к первому. Однако приводимый им в доказательство экспериментальный материал не может слу-

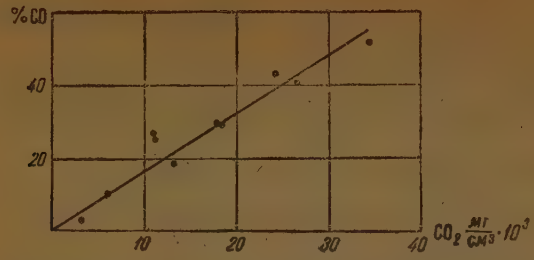


Рис. 2. Зависимость процента образовавшейся CO от средней концентрации CO_2 для температуры угля 1260° C

жить основанием для подобных заключений, поскольку величина отклонения от прямой лежит в пределах ошибок эксперимента.

Зависимость скорости восстановления от скорости газа и от температуры угля

Как показали опыты, скорость восстановления в наших условиях очень мало зависит от начальной температуры дутья. Поэтому предварительный подогрев углекислоты производился только для устранения градиента по длине угля и выравнивания температурных полей по сечению канала. Температура углекислого газа при входе в канал составляла обычно 600—700° C.

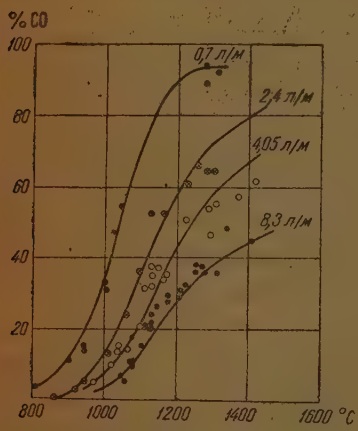


Рис. 3. Зависимость процента образовавшейся CO от температуры при разных скоростях газа

Результаты опытов при разных температурах угля и скоростях дутья представлены на рис. 3. На оси ординат даны объемные проценты окиси углерода, содержащейся в газе по выходе из угольного канала, диаметром 7 мм и длиной 370 мм; на оси абсцисс — температуры угля. Каждая кривая относится к постоянному начальному расходу CO_2, соответственно 0,7, 2,4, 4,05 и 8,3 л/м. Начальная концентрация CO_2 в дутье составляла 96,5%. Вид полученных кривых напоминает зависимость образования CO_2 от температуры при горении канала [1, 3].

Скорости газа в канале соответствовали ламинарному режиму ($Re < 600$); следовательно, для расчета значений коэффициентов α можно воспользоваться формулой (5). Такие расчеты были произведены; полученные из расчетов опытных данных значения α оказались не зависящими от скорости газа, а определялись только температурой поверхности угля. Эту зависимость удобно представлять в виде функции $\lg\alpha$ от $\frac{1}{T°K}$ (см. рис. 4). Средние значения α описываются следующим соотношением:

$$\alpha = 10^6 \cdot 6{,}94 \cdot e^{-\frac{44\,250}{RT}}. \qquad (6)$$

Величина коэффициента α не может быть отождествлена со скоростью химической реакции. Для того чтобы рассчитать истинную скорость химической реакции, следует учесть, что процесс совершается не на видимой поверхности, а проникает в толщу угля [10]. Полученный нами коэффициент α оказывается не зависящим от физических факторов процесса (в первом приближении). Этими значениями коэффициента α можно пользоваться для расчетов скоростей восстановления от температуры и от физических факторов. Так, например, рассчитанные по средним значениям α концентрации окиси углерода нанесены сплошными линиями на рис. 3.

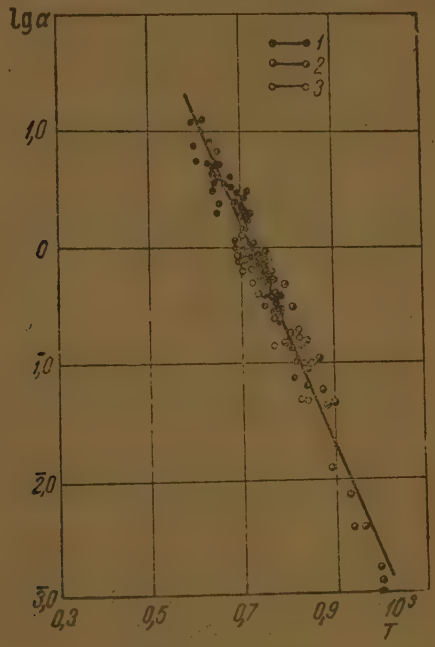


Рис. 4. Зависимость логарифма коэффициента α от $1/T°K$:
1 — наши данные; 2 — данные Альтшуллера; 3 — данные Лаврова

При расчетах за величину скорости газа принималась истинная, средняя по расходу и по длине скорость газа (с учетом поправки на температуру и на расширение объема газа вследствие реакции). Коэффициент диффузии D определялся для средней температуры газа по найденным экспериментально значениям Клебановой и др. [11]. Для области значений температур от 300° С и выше экспериментальные значения достаточно хорошо аппроксимируются формулой

$$D = 0{,}178 \left(\frac{T}{T_0}\right)^{1,5}.$$

Формула (6) дает средние значения α для электродного угля в области 300—1400° С. Для более низких температур опытные точки ложатся несколько ниже. Экстраполяция α в сторону более высоких значений температур нужно делать с осторожностью, так как расхождения расчетных и экспериментальных данных могут стать заметными. Полученные нами значения для скорости реакции восстановления на электродном угле мы сопоставили с результатами исследований Лаврова [12], Альтшулера [13], Зулис и Витман [7] и Саввинова [5]. За исключением опытов Саввинова

в области низких температур (743—927° С), данные которого лежат немного ниже наших, результаты всех остальных исследователей достаточно хорошо согласуются с нашими данными. Это можно видеть из рис. 4, где нанесены данные Альтшулера и Лаврова. М. Майерс [9] указывает на излом прямой зависимости $\lg\alpha$ от $1/T$ в области температуры около 950° (с изменением энергии активации с 82 360 кал/моль для интервала 850—950° на 38 700 кал/моль для интервала 950—1300° С). Он объясняет это явление реакцией в порах. Введя поправку на реакцию в порах [10], М. Майерс получил постоянное значение энергии активации для всей области температур, равное 52 000 кал/моль.

Нами не вводилась поправка на реакцию в порах; для этого требовалось бы специальное исследование. Видимо, различные условия опытов с точки зрения реакции в порах вызывают большой разброс точек и некоторую разницу для температурных коэффициентов, вычисляемых различными авторами (Лавров —34 000, Альтшулер —51 300, Саввинов —51 200, Вулис и Витман —59 000 кал/моль). Кроме того, на величине температурного коэффициента может сказаться также методика расчета и различная область исследованных температур.

Автор приносит благодарность чл.-корр. АН СССР А. С. Предводителеву за внимательное руководство работой и ценные советы и указания. Экспериментальная часть работы выполнена совместно с лаборантом А. Я. Огневой.

Выводы

1. Изучалась реакция восстановления углекислоты на стенках канала из электродного угля при температурах от 800 до 1400° С, скоростях газа в канале от 1 до 13 м/сек при ламинарном режиме и начальных концентрациях CO_2 от 8,2 до 96,5%.

2. Установлено значительное влияние на скорость восстановления состояния угольной поверхности и наличие заметного периода стабилизации процесса.

3. Определено значение коэффициента $\alpha = 6{,}94 \cdot 10^6 e^{-\frac{44\,250}{RT}}$ для области температур 900—1400° С. Это значение α может быть использовано для расчетов величины скорости восстановления CO_2 на электродном угле по формуле (1) в зависимости от температуры концентрации CO_2 и гидродинамических параметров процессов.

Академия Наук СССР
Энергетический институт
Лаборатория горения
Москва

Поступила
11. XII. 1946

ЛИТЕРАТУРА

1. Цуханова, ЖТФ 9, вып. 4, 1939.
2. Сборник «Горение угля», под редакцией Предводителева, М. — Л., 1938.
3. Предводителев и Цуханова, ЖТФ 10, вып. 13, 1940.
4. Предводителев, ЖТФ 11, вып. 10, 1941.
5. Саввинов, Труды Воронежского гос. ун-та, 12, вып. 1.
6. Цуханова, Отчет ЭНИН'а АН СССР «Восстановление CO_2 на стенках угольного канала», 1940.
7. Вулис и Витман, ЖТФ 11, вып. 6, 1941.
8. Альтшулер и Чуханов, Докл. АН СССР, 38, № 8, 1940.
9. M. Mayers, Journ. Amer. Chem. Soc. No. 1, 1934.
10. M. Mayers, Journ. Amer. Chem. Soc. No. 8, 2053, 1939.
11. Клебанова и др., ЖТФ 12, вып. 1, 1942.
12. Лавров, Диссертация «Влияние концентрации кислорода и температуры реакции на скорость окисления углерода», 1938.
13. Альтшулер, Отчет ЭНИН'а АН СССР — «Исследование роли восстановительных реакций в процессе высокоскоростной газификации твердых топлив, 1939.

К ФОРМАЛЬНОЙ ТЕОРИИ СОВМЕСТНЫХ (СЛОЖНЫХ) РЕАКЦИЙ

С. Я. Пшежецкий и Р. Н. Рубинштейн

Определение кинетики совместно идущих параллельных или последовательных реакций приводит к задаче интегрирования системы дифференциальных уравнений, описывающих изменение во времени концентраций участвующих в реакциях веществ.

Как известно, интегрирование этих уравнений в конечном виде может быть проведено только в случае, если все реакции первого порядка.

Решения такой системы уравнений были даны в ряде работ. Укажем на раннюю работу Раковского [1], а также статью Семенова [2], в которой имеется решение этой задачи. Рядом авторов были предложены некоторые частные расчетные правила и формулы. Из них следует отметить метод Шваба [3], а из последних работ — способ расчета концентраций, разработанный Свейном [4].

В более общем случае, когда кинетика индивидуальных реакций не следует первому порядку, интегрирование системы дифференциальных уравнений не может быть проведено в общем виде. Вследствие этого трактовка кинетики сложных реакций не первого порядка весьма затруднена.

Однако ряд общих закономерностей, свойственных совместно идущим реакциям, может быть выяснен без выполнения интегрирования системы дифференциальных уравнений. Такого рода анализ некоторых свойств сложных реакций был сделан Баландиным [5].

В этой статье рассматривается в общей форме система совместно идущих реакций произвольного порядка.

Целью работы является: 1) определение тех общих соотношений, которые могут быть установлены без выполнения интегрирования системы дифференциальных уравнений, и 2) формулировка зависимости между скоростью произвольной индивидуальной реакции и изменением состава реагирующих веществ, связанным с изменением значений параметров, определяющих скорости реакций.

Под совместными реакциями мы будем понимать реакции, идущие в одной системе параллельно или последовательно.

Очевидно, что хотя в общем случае будет существовать взаимодействие реакций, — формально они могут рассматриваться как независимые, если в кинетические уравнения каждой из них будет включена зависимость их от концентраций компонентов системы, не участвующих в данной реакции, но влияющих на ее скорость.

I. Изотермические условия

Рассматривается система, состоящая из n компонентов (химических индивидуумов), между которыми протекает m реакций.

Изменение системы во времени будет описываться следующей системой дифференциальных уравнений:

$$\left.\begin{aligned} \frac{dC_1}{dt} &= \sum_{r=1}^{m} \nu_{1r} W_r; \\ &\cdots\cdots\cdots \\ &\cdots\cdots\cdots \\ \frac{dC_n}{dt} &= \sum_{r=1}^{m} \nu_{nr} W_r; \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

здесь C_i — концентрация i-го компонента; ν_{ir} — стехиометрический коэффициент i-го компонента в r-ой реакции; W_r — скорость r-ой реакции, отнесенная к единице стехиометрического коэффициента; в общем случае W_r —функция концентраций нескольких компонентов, в том числе и не входящих в данную реакцию, но влияющих на ее протекание.

Относительно W_r система уравнений (1) представляет собой систему линейных алгебраических уравнений. Корни этой системы уравнений W_r определяются следующим образом:

$$W_r = \frac{D_r}{D}, \tag{2}$$

де D — детерминант системы, а D_r мы назовем детерминантом r-ой реакции.

Если $n > m$, то порядок детерминантов D и D_r будет определяться числом протекающих реакций. Таким образом, при образовании уравнений (2) должны быть использованы не все n уравнений (1), а только m из них. Выбор этих уравнений произволен и будет диктоваться только условиями эксперимента или анализа состава, т. е. соображениями удобства расчета.

Учитывая сказанное, получим

$$D = \begin{vmatrix} \nu_{11} & \nu_{12} & \cdots & \nu_{1m} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \nu_{m1} & \nu_{m2} & \cdots & \nu_{mm} \end{vmatrix} \tag{3}$$

$$D_r = \begin{vmatrix} \nu_{11} & \cdots & \nu_{1,\,r-1} & \frac{dC_1}{dt} & \nu_{1,\,r+1} & \cdots & \nu_{1,m} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \nu_{m1} & \cdots & \nu_{m,\,r-1} & \frac{dC_m}{dt} & \nu_{m,\,r+1} & \cdots & \nu_{mm} \end{vmatrix} \tag{4}$$

Подставив выражения (3) и (4) в уравнение (2), преобразуем последнее к следующему виду:

$$W_r = \frac{1}{D} \sum_i M_{ir} \frac{dC_i}{dt}; \tag{5}$$

M_{ir} обозначает минор элемента $\frac{dC_i}{dt}$ в детерминанте (4), умноженный на $(-1)^{i+j}$, где i — номер строки, а j — номер столбца, в котором находится данный элемент.

Определим связь между входящими в определитель (4) m производными и остальными $n - m$ из них, не вошедшими в определитель D_r. Подставим значения всех W_r, найденных при помощи уравнения (5), в уравнения (1) для всех компонентов, начиная с $(m+1)$-го.

Для произвольного $(m+1)$-го компонента получим

$$\frac{dC_{m+1}}{dt} = \frac{1}{D} \sum_{r=1}^{m} \nu_{m+1,\,r} D_r; \tag{6}$$

D_r определяются для всех реакций согласно уравнению (4). (Для тех, в которых не участвует $(m+1)$-й компонент, его стехиометрические коэффициенты равны нулю.)

Подставив в уравнение (6) значения D_r, выраженные через миноры, будем иметь

$$D \frac{dC_{m+1}}{dt} = \sum_{r=1}^{m} \nu_{m+1,\,r} \sum_{i=1}^{m} M_{ir} \frac{dC_i}{dt}. \tag{7}$$

Так как порядок суммирования безразличен, то это уравнение можно переписать следующим образом

$$D\frac{dC_{m+1}}{dt}=\sum_{i=1}^{m}\frac{dC_i}{dt}\sum_{r=1}^{m}\nu_{m+1,\,r}M_{ri}. \tag{8}$$

M_{ri} могут рассматриваться как миноры элементов $\nu_{m+1,\,r}$ в некотором детерминанте *.

Т. е.

$$\sum_{r=1}^{m}\nu_{m+1,\,r}M_{ri}=\begin{vmatrix}\nu_{11} & \nu_{12} & \cdots & \nu_{1m}\\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots\\ \nu_{i-1,\,1} & \nu_{i-1,\,2} & \cdots & \nu_{i-1,\,m}\\ \nu_{m+1,\,1} & \nu_{m+1,\,2} & \cdots & \nu_{m+1,\,m}\\ \nu_{i+1,\,1} & \nu_{i+1,\,2} & \cdots & \nu_{i+1,\,m}\\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots\\ \nu_{m\,1} & \nu_{m2} & \cdots & \nu_{m\,m}\end{vmatrix} \tag{9}$$

Строка элементов $\nu_{m+1,\,r}$ в детерминанте (9) будет менять свое место в зависимости от значения i **.

Обозначая детерминант (9) через D_i, перепишем уравнение (8) так:

$$D\frac{dC_{m+1}}{dt}=\sum_{i=1}^{m}D_i\frac{dC_i}{dt}. \tag{10}$$

Нетрудно убедиться, что детерминант D представляет собой минор элемента $\frac{dC_{m+1}}{dt}$ в детерминанте такого же вида, какой имеет детерминант, образованный умножением любого детерминанта D_i на соответствующую производную $\frac{dC_i}{dt}$, т. е., что $D=D_{m+1}$.

Учитывая это и перенеся левую часть равенства (10) вправо, получим

$$\sum_{i=1}^{m+1}D_i\frac{dC_i}{dt}=0. \tag{11}$$

Сумма (11) может быть представлена в виде следующего детерминанта

$$\begin{vmatrix}\frac{dC_1}{dt} & \nu_{11} & \cdots & \nu_{1m}\\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots\\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots\\ \frac{dC_{m+1}}{dt} & \nu_{m+1,\,1} & \cdots & \nu_{m+1,\,m}\end{vmatrix}=0.$$

Откуда получаем:

$$\begin{vmatrix}C_1 & \nu_{11} & \cdots & \nu_{1m}\\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots\\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots\\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots\\ C_{m+1} & \nu_{m+1,\,1} & \cdots & \nu_{m+1,\,m}\end{vmatrix}=\text{const}. \tag{12}$$

---

* Число таких детерминантов, очевидно, будет равно числу миноров M_i, т. е. m.

** Например, для 3-го компонента уравнение (9) запишется следующим образом:

$$\sum_{r=1}^{m}\nu_{m+1,\,r}M_{r3}=\begin{vmatrix}\nu_{11} & \nu_{12} & \cdots & \nu_{1m}\\ \nu_{21} & \nu_{22} & \cdots & \nu_{2m}\\ \nu_{m+1,\,1} & \nu_{m+1,\,2} & \cdots & \nu_{m+1,\,m}\\ \nu_{41} & \nu_{42} & \cdots & \nu_{4m}\\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots\\ \nu_{m1} & \nu_{m2} & \cdots & \nu_{mm}\end{vmatrix}$$

Детерминант (12), дающий связь между концентрациями компонентов является, таким образом, инвариантом. Подчеркнем, что уравнение (12) выполняется, если реакция идет при постоянном объеме.

Константа уравнения (12) определится из начальных условий. Если таковыми являются $C_i = C_i^0$ при $t=0$, то

$$\begin{vmatrix} C_1 & \nu_{11} & \dots & \nu_{1m} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ C_{m+1} & \nu_{m+1,1} & \dots & \nu_{m+1,m} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} C_1^0 & \nu_{11} & \dots & \nu_{1m} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ C_{m+1}^0 & \nu_{m+1,1} & \dots & \nu_{m+1,m} \end{vmatrix} \tag{13}$$

Если $n > m+1$, то число уравнений (13), дающих связь между концентрациями, будет равно числу сочетаний из n элементов по m, т. е. $\frac{n!}{(n-m-1)!(m+1)!}$, при этом независимых из них будет, очевидно, $n-m$.

Благодаря существованию $n-m$ независимых уравнений (13), дающих связь между концентрациями компонентов, n дифференциальных уравнений (1) может быть сведено к $m-1$ уравнениям:

$$\frac{dC_1}{\sum_{r=1}^{m} \nu_{1r} W_r} = \frac{dC_2}{\sum_{r=1}^{m} \nu_{2r} W_r} = \dots = \frac{dC_m}{\sum_{r=1}^{m} \nu_{mr} W_r}. \tag{14}$$

Действительно, как это очевидно, концентрации всех компонентов, начиная с $(m+1)$-го, могут быть выражены через концентрацию первых m компонентов, что может быть выполнено заменой последней строки в детерминантах (13) на строку, отвечающую произвольному $(m+i)$-му компоненту.

Условия применимости изложенного метода рассмотрения

Изложенное рассмотрение будет действительно только в том случае, если система алгебраических уравнений (1) полная.

Однако при трактовке совместных реакций можно столкнуться со случаями, когда $D=0$, т. е. система уравнений (1) не полная.

Это будет означать, что либо какие-нибудь вещества расходуются во всех реакциях в постоянных отношениях, т. е.

$$\frac{\nu_{i1}}{\nu_{k1}} = \frac{\nu_{i2}}{\nu_{k2}} = \dots = \frac{\nu_{im}}{\nu_{km}} \tag{15}$$

и, следовательно, $\frac{dC_i}{dC_k} = \text{const}$, либо какая-нибудь из реакций представляет комбинацию других.

Полная система уравнений может быть получена заменой соответствующего уравнения системы уравнений (1) каким-либо из оставшихся неиспользованным либо исключением соответствующей реакции из химической схемы. (Во втором случае это приведет к понижению порядка детерминанта на единицу.)

Если же в системе имеется многократное «вырождение» такого рода, то задача интегрирования системы уравнений (1) будет значительно облегчена.

Подчеркнем, что наличие «вырождения» такого типа в отношении реакции отнюдь не означает, что принятая химическая схема неверна и какая-либо из реакций не осуществляется в действительности.

Проиллюстрируем это на примере.

Рассмотрим реакцию полимеризации этилена, которая протекает каталитически или под повышенным давлением гомогенно.

Уравнения реакций, приводящих к образованию полимеров этилена, будут таковы:

$$\left.\begin{array}{lll} & & \text{Скорости реакций} \\ 1. & 2\,C_2H_4 \to C_4H_8; & W_1 \\ 2. & 2\,C_4H_8 \to C_8H_{16}; & W_2 \\ 3. & C_2H_4 + C_4H_8 \to C_6H_{12}; & W_3 \\ 4. & C_2H_4 + C_6H_{12} \to C_8H_{16}; & W_4 \\ 5. & \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & \end{array}\right\} \tag{16}$$

Ограничимся, в целях экономии места, написанными уравнениями. Тогда дифференциальные уравнения, описывающие процесс, будут

$$\left.\begin{aligned} \frac{d\,[C_2H_4]}{dt} &= -2W_1 - W_3 - W_4, \\ \frac{d\,[C_4H_8]}{dt} &= W_1 - 2W_2 - W_3, \\ \frac{d\,[C_6H_{12}]}{dt} &= W_3 - W_4, \\ \frac{d\,[C_8H_{16}]}{dt} &= W_2 + W_4. \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Детерминант системы будет равен

$$D = \begin{vmatrix} -2 & 0 & -1 & -1 \\ 1 & -2 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -1 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \end{vmatrix} = 0. \tag{18}$$

Равенство нулю детерминанта системы D в рассматриваемом случае обусловлено тем, что с точки зрения стехиометрии одна из реакций может быть представлена как алгебраическая комбинация остальных (например, вторая).

Таким образом, при анализе системы и расчете экспериментальных данных вторая реакция должна быть исключена из рассмотрения, хотя в действительности она, конечно, имеет место.

II. Адиабатические условия

Течение совместных реакций в адиабатических условиях при постоянном объеме будет описываться следующей системой уравнений:

$$\left.\begin{aligned} \frac{d\,(c_vT)}{dt} &= \sum_{r=1}^{m} q_rW_r; \\ \frac{dC_1}{dt} &= \sum_{r=1}^{m} \nu_{1r}W_r; \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \frac{dC_n}{dt} &= \sum_{r=1}^{m} \nu_{nr}W_r; \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

здесь T — абсолютная температура; c_v — теплоемкость смеси в момент времени t; q_r — тепловой эффект r-ой реакции. Остальные обозначения прежние.

Детерминант системы теперь уже будет включать $m-1$ химических

компонентов, если в системе имеет место m реакций, так как вместо одного из компонентов может стоять температура:

$$D^a = \begin{vmatrix} q_1 & q_2 & \cdots & q_m \\ \nu_{11} & \nu_{12} & \cdots & \nu_{1m} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \nu_{m-1,1} & \nu_{m-2,1} & \cdots & \nu_{m-1,m} \end{vmatrix}. \quad (20)$$

Детерминант r-ой реакции будет иметь вид

$$D_r^a = \begin{vmatrix} q_1 \cdots q_{r-1} & \frac{d(c_v T)}{dt} & q_{r+1} \cdots q_m \\ \nu_{11} \cdots \nu_{1,r-1} & \frac{dC_1}{dt} & \nu_{1,r+1} \cdots \nu_{1m} \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ \nu_{m-1,1} \cdots \nu_{m-1,r-1} & \frac{dC_{m-1}}{dt} & \nu_{m-1,r+1} \cdots \nu_{m-1,m} \end{vmatrix} \quad (21)$$

Скорость произвольной r-ой реакции будет выражаться, как и ранее:

$$W_r = \frac{D_r^a}{D^a}. \quad (22)$$

Преобразуя детерминант (21) к более удобному виду, получим

$$W_r = \frac{1}{D^a}\left[\frac{d(c_v T)}{dt} M_{Tr} + \sum_{i=1}^{m-1} M_{ir}\frac{dC_i}{dt}\right]. \quad (22)$$

Детерминанты M_{ir} и M_{Tr} будут иметь следующий вид:

$$M_{ir} = \begin{vmatrix} q_1 \cdots q_{r-1} & q_{r+1} \cdots q_m \\ \nu_{11} \cdots \nu_{1,r-1} & \nu_{1,r+1} \cdots \nu_{1m} \\ \cdots & \cdots \\ \nu_{i-1,1} \cdots \nu_{i-1,r-1} & \nu_{i-1,r+1} \cdots \nu_{i-1,m} \\ \nu_{i+1,1} \cdots \nu_{i+1,r-1} & \nu_{i+1,r+1} \cdots \nu_{i+1,m} \\ \cdots & \cdots \\ \nu_{m-1,1} \cdots \nu_{m-1,r-1} & \nu_{m-1,r+1} \cdots \nu_{m-1,m} \end{vmatrix}.$$

$$M_{Tr} = \begin{vmatrix} \nu_{11} \cdots \nu_{1,r-1} & \nu_{1,r+1} \cdots \nu_{1m} \\ \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots \\ \nu_{m-1,1} \cdots \nu_{m-1,r-1} & \nu_{m-1,r+1} \cdots \nu_{m-1,m} \end{vmatrix}. \quad (23)$$

Схема (23), очевидно, учитывает зависимость теплового эффекта реакции от температуры, так как q_r в детерминанте (21) вычисляются для конкретных значений температуры.

Для определения соотношения между температурой системы и концентрациями компонентов введем значения W_r, выраженные посредством уравнения (22), в дифференциальное уравнение (19) для m-го компонента. Мы находим

$$D^a \frac{dC_m}{dt} = \sum_{r=1}^{m} \nu_{mr} W_r = \sum_{r=1}^{m} \nu_{mr} \sum_{i=1}^{m-1} M_{ir}\frac{dC_i}{dt} + \sum_{r=1}^{m} \nu_{mr} M_{Tr}\frac{d(c_v T)}{dt}. \quad (24)$$

Меняя порядок суммирования, получим

$$D^a \frac{dC_m}{dt} = \sum_{i=1}^{m-1} \frac{dC_i}{dt} \sum_{r=1}^{m} \nu_{mr} M_{ri} + \frac{d(c_v T)}{dt} \sum_{r=1}^{m} \nu_{mr} M_{Tr}. \tag{25}$$

Обозначим через D_i^a детерминант, равный

$$D_i^a = \sum_{i=1}^{m} \nu_{mr} M_{ri} = \begin{vmatrix} q_1 & q_2 & \cdots & q_m \\ \nu_{11} & \nu_{12} & \cdots & \nu_{1m} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \nu_{i-1,1} & \nu_{i-1,2} & \cdots & \nu_{i-1,m} \\ \nu_{m,1} & \nu_{m,2} & \cdots & \nu_{m,m} \\ \nu_{i+1,1} & \nu_{i+1,2} & \cdots & \nu_{i+1,m} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \nu_{m-1,1} & \nu_{m-1,2} & \cdots & \nu_{m-1,m} \end{vmatrix} \tag{26}$$

через D_T^a — детерминант

$$D_T^a = \sum_{r=1}^{m} \nu_{mr} M_{rT} = \begin{vmatrix} \nu_{m1} & \nu_{m2} & \cdots & \nu_{mm} \\ \nu_{11} & \nu_{12} & \cdots & \nu_{1m} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \nu_{m-1,1} & \nu_{m-1,2} & \cdots & \nu_{m-1,m} \end{vmatrix} \tag{27}$$

тогда уравнение (33) перепишется так:

$$D^a \frac{dC_m}{dt} = \sum_{i=1}^{m-1} D_i^a \frac{dC_i}{dt} + \frac{d(c_v T)}{dt} D_T. \tag{28}$$

Мы убеждаемся, что $D^a = D_m^a$, поэтому, перенеся левую часть (28) вправо, получим

$$\sum_{i=1}^{m} D_i^a \frac{dC_i}{dt} + \frac{d(c_v T)}{dt} D_T = 0. \tag{29}$$

Уравнение (29) может быть записано в виде детерминанта $(m+1)$-го порядка:

$$\begin{vmatrix} \frac{d(c_v T)}{dt} & q_1 & \cdots & q_m \\ \frac{dC_1}{dt} & \nu_{11} & \cdots & \nu_{1m} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \frac{dC_m}{dt} & \nu_{m,1} & \cdots & \nu_{mm} \end{vmatrix} = 0. \tag{30}$$

Интегрируя уравнение (30) и учитывая начальные условия $T = T^0$, $c_v = c_v^0$ и $C_i = C_i^0$ при $t = 0$, имеем

$$\begin{vmatrix} c_v T & q_1 & \cdots & q_m \\ C_1 & \nu_{11} & \cdots & \nu_{1m} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ C_m & \nu_{m1} & \cdots & \nu_{mm} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} c_v^0 T & q_1^0 & \cdots & q_m^0 \\ C_1^0 & \nu_{11} & \cdots & \nu_{1m} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ C_m^0 & \nu_{m1} & \cdots & \nu_{mm} \end{vmatrix} \tag{31}$$

Уравнение (31) дает искомую связь между начальными условиями, концентрациями компонентов и разогревом системы.

Равновесие при совместных реакциях

Состояние равновесия в системе, в которой протекают m совместных реакций, будет определяться системой уравнений

$$K_r = \Pi C_i^{p\nu_{ir}} \qquad (r = 1, \ldots, m); \tag{32}$$

здесь C_i^p — равновесные концентрации компонентов; ν_{ir} — стехиометрические коэффициенты i-го компонента в r-ой реакции; K_r — константа равновесия r-ой реакции.

Число уравнений (33) равно числу реакций, т. е. m; число неизвестных равно числу компонентов n.

Связь между исходными и равновесными концентрациями компонентов будет определяться уравнением (13), которое для случая равновесия запишется следующим образом:

$$\begin{vmatrix} C_1^p & \nu_{11} & \ldots & \nu_{1m} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ C_{m+1}^p & \nu_{m+1,1} & \ldots & \nu_{m+1,m} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} C_1^0 & \nu_{11} & \ldots & \nu_{1m} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ C_{m+1}^0 & \nu_{m+1,m} & \ldots & \nu_{m+1,m} \end{vmatrix} \tag{33}$$

С помощью уравнения (32) число неизвестных в системе (33) может быть сведено к m.

Последовательно заменяя последнюю строку в детерминантах (33) на равновесные и начальные концентрации всех компонентов, начиная с $(m+1)$-го, мы выразим равновесные концентрации всех компонентов, не вошедших в детерминант (33), через свою начальную концентрацию и начальные и равновесные концентрации первых m компонентов

$$C_{m+j}^p = f \cdot (C_{m+j}^0; C_i^0, \ldots, C_i^p, \ldots, \nu_{ir}, \ldots); \tag{34}$$

здесь индекс i пробегает все значения от 1 до m, индекс j — от 1 до $n-m$ и индекс r — от 1 до m.

Подставляя в систему уравнений (32) значения всех C_{m+j}, выраженные через (33), получим систему уравнений (32), численно разрешимую относительно всех C_i, и, таким образом, сможем вычислить все равновесные концентрации.

Рассчитанные величины, очевидно, будут удовлетворять общему условию равновесия для всей системы:

$$K_\Sigma = \prod_r K_r = \prod_i C_i^{p\,\Sigma\nu_{ir}}.$$

III. Определение скоростей индивидуальных реакций

Одна из наиболее существенных задач формальной теории совместных реакций состоит в определении кинетического уравнения произвольной индивидуальной реакции из данных, характеризующих изменение всей системы во времени.

Очевидно, что в общем случае скорость каждой из совместных реакций будет зависеть не только от концентраций компонентов, участвующих в данной реакции, но и от концентраций компонентов, не участвующих в ней непосредственно, но влияющих на ее течение.

В качестве примера такого влияния можно привести адсорбционное вытеснение с поверхности катализатора — при гетерогенных каталитических реакциях или дезактивацию активных центров в цепных реакциях.

Таким образом, кинетическое уравнение какой-либо индивидуальной реакции, определенное из данных, описывающих всю систему, может отличаться от кинетического уравнения этой реакции, протекающей изолированно. Отношение его к истинной кинетике данной реакции будет определяться особенностями системы и удельным весом других реакций.

Эти причины, по крайней мере в принципе, ограничивают возможность определения истинного кинетического уравнения индивидуальной реакции из данных, характеризующих систему в целом.

Однако в ряде частных случаев кинетическое уравнение изолированно идущей реакции может совпадать с ее уравнением в сложной системе. С другой стороны, задача расчета течения реакций в реальных системах не предъявляет таких требований к определению кинетики индивидуальных реакций. Очевидно, что для решения этой задачи существенно определение не истинных кинетических уравнений реакций, протекающих изолированно, а уравнений, передающих их кинетику при совместном протекании.

Определение кинетического уравнения произвольной r-ой реакции может быть произведено с помощью уравнения (5). Если, например, выражение для скорости r-ой реакции может быть представлено в виде

$$W_r = k_r \prod_i C_i^{\alpha_i}, \tag{35}$$

то, подставляя это выражение в уравнение (5), получим

$$k_r \prod_i C_i^{\alpha_i} = \frac{1}{D} \sum_{r=1}^{m} M_{lr} \frac{dC_l}{dt}. \tag{36}$$

Определяя значения производных $\frac{dC_l}{dt}$ из опытных данных, против соответствующих значений C_l (аналитическим, графическим или численным дифференцированием), в числе, необходимом для определения всех α_i и k_r, найдем константу скорости и порядок реакции для всех компонентов.

При расчетах, очевидно, не должны использоваться данные для тех компонентов, которые не вошли в детерминанты D и D_r. Отметим, что, как уже упоминалось, в числе компонентов, концентрации которых стоят под знаком произведения, могут быть и не участвующие в данной реакции.

Применение уравнения (36) требует наличия зависимости $C_l = f(t)$, удовлетворяющей требованиям графического или численного дифференцирования.

Как это очевидно, возможность использования уравнения (5) не связана с видом W_r.

Поскольку для определения кинетического уравнения какой-либо из совместно идущих реакций используются не все n дифференциальных уравнений (1), а только m из них, то очевидно, что если по условиям эксперимента могут быть определены временные зависимости концентрации не всех n компонентов (например некоторых промежуточных продуктов), то возможность применения изложенного метода сохраняется.

Если к части промежуточных продуктов приложим метод Боденштейна, то изложенная выше схема также сохраняется. В этом случае лишь вместо соответствующих производных в детерминанте D_r появятся нули.

Возможность трактовки цепных реакций изложенным выше методом, очевидно, ограничена постольку, поскольку ограничена возможность определения промежуточных продуктов.

Обратимость одной или нескольких из совместно идущих реакций автоматически учитывается системой уравнений (1), так как любое W_r выражает результирующую скорость реакции и в зависимости от концентраций может менять знак. Учет обратимости какой-либо реакции в принципе может быть осуществлен следующим образом. Для реакций, скорость которых может быть выражена как $k \prod_i C_i^{\alpha_i}$, будем иметь в общем случае

$$W_r = k_{1r} \prod_i C_i^{\alpha_i} - k_{2r} \prod_i C_i^{\beta_i};$$

здесь k_{1r} и k_{2r} — константы скорости прямой и обратной реакции.

Если принять, что кинетический закон одинаков для любой степени отдаленности от равновесия, то скорость прямой реакции может быть выражена так [9]:

$$W_r = k_1 \prod_i C_i^{\alpha_i} \left(1 - \frac{\prod_i C_i^{\nu_i}}{K}\right), \tag{37}$$

где K — константа равновесия данной реакции (см. [9]).

Определение кинетики динамическим методом

Определение кинетики индивидуальных реакций по изложенной схеме может быть осуществлено и динамическим методом измерения скоростей реакций. При этом мы рассмотрим только метод, основанный на варьировании начальной скорости потока, так как метод варьирования начальных концентраций чрезмерно сложен для рассмотрения при совместных реакциях. Интегрирование какого-либо из уравнений (15), описывающих течение совместных реакций в изотермическом потоке, дает

$$X = \int_{v_0 C_i^0}^{vC_i} \frac{d(vC_i)}{\sum_{r=1}^{m} \nu_{ir} W_r}, \tag{38}$$

где X — длина зоны реакции.

Скорость потока в произвольном сечении может быть представлена следующим образом:

$$v = v_0 f(C_1, \ldots, C_n),$$

где $f(C_i)$ — некоторая функция от текущих концентраций компонентов, зависящая от стехиометрии всех реакций; v_0 —скорость потока при $x=0$.

Обозначим $C_i v = z_i v_0$, где

$$z_i = C_i f(C_i; \ldots, C_n).$$

Введя переменную z_i в уравнение (38), будем иметь:

$$X = v_0 \int_{z_i^0}^{z_i} \frac{dz_i}{\sum_{r=1}^{m} \nu_{ir} W_r}; \tag{39}$$

здесь z_i^0 — значение z_i при $X=0$.

Дифференцируя (39) по v_0 как по параметру при постоянном X, получим *:

$$\int_{z_i^0}^{z_i} \frac{dz_i}{\sum_{r=1}^{m} \nu_{ir} W_r} + v_0 \frac{1}{\sum_{r=1}^{m} \nu_{ir} W_r} \frac{dz_i}{dv_0} = 0. \tag{40}$$

Используя уравнение (39) и произведя аналогичные действия со всеми уравнениями системы (15), получим систему уравнений

$$\sum_{r=1}^{m} \nu_{ir} W_r = -\frac{1}{X} \frac{dz_i}{d\left(\frac{1}{v_0}\right)} \quad (i = 1, \ldots, n). \tag{41}$$

* Так как W_r и z_i зависят только от C_i и не зависят от v_0

Решая систему уравнений (41) как систему алгебраических уравнений, определим скорость произвольной r-й реакции аналогично уравнению (2):

$$W_r = \frac{D'_r}{D}; \tag{42}$$

D определяется уравнением (3), а детерминант D'_r имеет следующий вид:

$$D'_r = \frac{1}{X}\begin{vmatrix} \nu_{11} & \dots & \nu_{1,r-1} & \dfrac{dz_1}{d\left(\dfrac{1}{\varphi_0}\right)} & \nu_{1,r+1} & \dots & \nu_{1m} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \nu_{m1} & \dots & \nu_{m,r-1} & \dfrac{dz_m}{d\left(\dfrac{1}{\varphi_0}\right)} & \nu_{m,r+1} & \dots & \nu_{mm} \end{vmatrix} \tag{43}$$

Аналогично предыдущему соотношение (43) может быть преобразовано к следующему виду:

$$W_r = \frac{1}{XD}\sum_{i=1}^{m} M_{ir}\frac{dz_i}{d\left(\dfrac{1}{\varphi_0}\right)}; \tag{44}$$

M_{ir} — миноры элементов $\dfrac{dz_i}{d\left(\dfrac{1}{\varphi_0}\right)}$ в детерминанте (43); z_i определяется из соотношений (33) и (18); в ряде случаев z_i может быть определено измерением скорости потока на выходе.

IV. Пример приложения метода в трактовке сложных реакций

Проиллюстрируем изложенный метод трактовки совместных реакций на примере каталитической полимеризации этилена, уже использовавшемся ранее для иллюстрации некоторых общих соотношений.

Полимеризация этилена состоит из ряда последовательных и параллельных реакций и поэтому весьма удобна для иллюстрации метода.

Кинетика суммарной реакции каталитической полимеризации этилена была измерена одним из нас и А. Гладышевым [6]. Данными этой работы мы и воспользуемся для примерного расчета.

В цитируемой работе было выяснено, что суммарная реакция приближенно следует первому порядку. Учитывая преобладание первичной реакции — образования димера этилена — бутилена, было сделано предположение, что скорость этой стадии также имеет порядок, близкий к первому. Однако, поскольку вторичные реакции все же играют заметную роль, установление действительного порядка первичной реакции не могло быть сделано достаточно определенно.

Как было показано выше, при расчете из схемы процесса должно быть исключено уравнение реакции димеризации бутилена *.

Таким образом, мы будем рассматривать следующие стадии процесса полимеризации этилена:

		Скорость реакции
1.	$2C_2H_4 = C_4H_8$;	W_1
2.	$C_2H_4 + C_4H_8 = C_6H_{12}$;	W_2
3.	$C_2H_4 + C_6H_{12} = C_8H_{16}$;	W_3

W_1, W_2, W_3 — скорости соответствующих реакций.

Мы можем ограничиться написанными тремя уравнениями реакций, поскольку в условиях, в которых производились измерения (под атмосферным давлением), полимеризация протекала неглубоко и, как показало определение состава продуктов реакции, количество полимеров выше гексена было сравнительно незначительно.

* Каталитическая реакция $2C_4H_8 = C_8H_{16}$, как это было, например, найдено Шустером [7], вообще протекает значительно медленнее первичной реакции.

Написанным уравнениям реакций отвечает следующая система дифференциальных уравнений (1)

$$\left.\begin{aligned} \frac{dC_э}{dt} &= -2W_1 - W_2 - W_3, \\ \frac{dC_б}{dt} &= W_1 - W_2, \\ \frac{dC_г}{dt} &= W_2 - W_3, \\ \frac{dC_о}{dt} &= W_3. \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

$C_э$, $C_б$, $C_г$ и $C_о$ — концентрации этилена, бутилена, гексена и октена.

Скорость первой реакции будет равна

$$W_1 = \frac{D_1}{D}, \tag{2}$$

где

$$D_1 = \begin{vmatrix} \frac{dC_э}{dt} & -1 & -1 \\ \frac{dC_б}{dt} & -1 & 0 \\ \frac{dC_г}{dt} & 1 & -1 \end{vmatrix}, \quad \text{и} \quad D = \begin{vmatrix} -2 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \end{vmatrix} = -4. \tag{3}$$

Подставляя значения детерминантов (3) в уравнение (2), получим

$$W_1 = -\frac{1}{4}\frac{dC_э}{dt} + \frac{1}{2}\frac{dC_б}{dt} + \frac{1}{4}\frac{dC_г}{dt}. \tag{4}$$

В цитируемой работе скорость реакции изучалась динамическим методом, посредством варьирования начальной скорости потока. Поэтому воспользуемся для вычисления W_1 уравнением (44), которое для рассматриваемого случая будет иметь вид

$$W_1 = \frac{1}{X}\left[-\frac{1}{4}\frac{dz_э}{d\left(\frac{1}{\rho_0}\right)} + \frac{1}{2}\frac{dz_б}{d\left(\frac{1}{\rho_0}\right)} + \frac{1}{4}\frac{dz_г}{d\left(\frac{1}{\rho_0}\right)}\right]. \tag{5}$$

Величины z_i будут определяться равенствами (см. [8])

$$z_i = C_i \cdot \frac{\begin{vmatrix} C_э^0 & -2 & -1 & -1 \\ 0 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} C_э & -2 & -1 & -1 \\ C_б & 1 & -1 & 0 \\ C_г & 0 & 0 & -1 \\ C_о & 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}}. \tag{6}$$

Принимая $C_э^0 = 1$ и раскрывая детерминанты (6), получим

$$z_i = \frac{C_i}{(C_э + 2C_б + 3C_г + 4C_о)}. \tag{7}$$

Концентрации компонентов удобно выразить через степени превращения и начальную концентрацию этилена.

Обозначим общую степень превращения этилена через $\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3$, где α_1, α_2, α_3 — доли начального количества, вошедшие в реакции 1, 2 и 3 соответственно. Тогда концентрации компонентов будут выражены через степени превращения следующим образом:

$$C_э = \frac{1-\alpha}{1-\alpha+\frac{\alpha_1}{2}}; \quad C_б = \frac{\frac{\alpha_1}{2}-\alpha_2}{1-\alpha+\frac{\alpha_1}{2}};$$

$$C_г = \frac{\alpha_2-\alpha_3}{1-\alpha+\frac{\alpha_1}{2}}; \quad C_о = \frac{\alpha_3}{1-\alpha+\frac{\alpha_1}{2}}. \qquad (8)$$

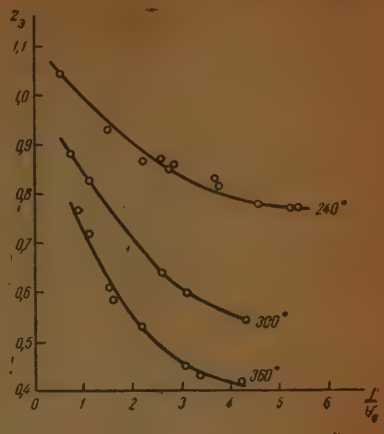


Рис. 1

Измерением объема газообразных компонентов при комнатной температуре определялась сумма молекул этилена и бутилена, а анализом — состав этой бинарной смеси, откуда вычислялись величины $(1-\alpha)$ и $\left(\frac{\alpha_1}{2}-\alpha_2\right)$, и, с помощью полученных данных, — α_3. (Величиной α_3 можно пренебречь в сравнении с α_2.)

Подставляя (8) в (7), получим

$$z_э = 1-\alpha, \quad z_б = \frac{\alpha_1}{2}-\alpha_2, \quad z_г = \alpha_2-\alpha_3. \qquad (9)$$

На рис. 1 и 2 приведены кривые, выражающие зависимость этих величин от $\frac{1}{v_0}$, вычисленные по данным цитированной работы.

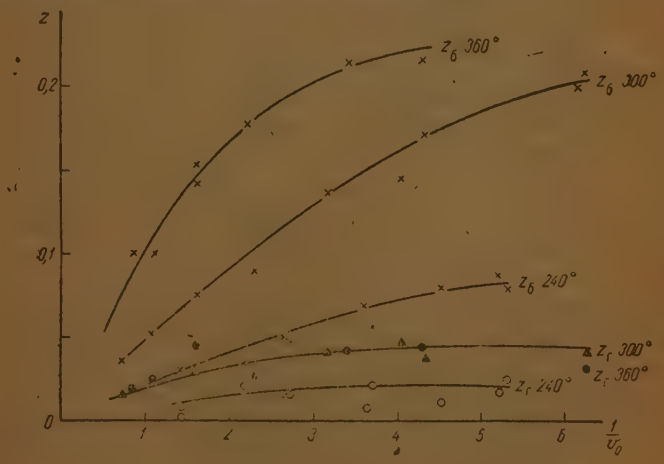


Рис. 2

В табл. 1 приведены значения производных, полученные графическим дифференцированием этих кривых, а также значения величины $X \cdot W_1$, рассчитанные по формуле (5). В последних графах таблицы приведены значения констант скоростей, рассчитанные из данных таблицы по уравнениям реакций:

$$W_1 = k^{I} C_э, \quad W_1 = k^{II} C_э^2, \quad W_1 = k^{III} \frac{C_э}{C_б}, \quad W_1 = k^{IV} \frac{C_э^2}{C_б}.*$$

* Кинетические уравнения, в которых концентрация C_4H_8 входит в степени, отличной от первой, также не дают удовлетворительного постоянства константы скорости. Мы не приводим здесь рассчитанных величин в целях экономии места.

Таблица 1

$\frac{1}{v_0}$ сек.	$z_э$	$z_б$	$C_э$	$C_б$	$\frac{dz_э}{d\left(\frac{1}{v_0}\right)}$	$\frac{dz_б}{d\left(\frac{1}{v_0}\right)}$	$\frac{dz_г}{d\left(\frac{1}{v_0}\right)}$	$\frac{C_э}{C_б}$	$\frac{C_э^2}{C_б}$	$W_1 \cdot X$	k^{I}	k^{II}	k^{III}	k^{IV}
						$t = 240°$ C								
2	0,885	0,040	0,950	0,0429	— 0,0675	0,0167	0,0059	22,1	21,0	0,0266	0,0280	0,0293	0,00120	0,00126
3	0,840	0,055	0,917	0,0602	— 0,0323	0,0165	0,005	15,2	13,9	0,0178	0,0192	0,0212	0,00118	0,00128
4	0,810	0,075	0,897	0,0830	— 0,0225	0,0139	0,005	10,8	9,7	0,014	0,0156	0,0174	0,00130	0,00144
5	0,790	0,032	0,880	0,0915	— 0,0166	0,0113	0,001	9,6	8,4	0,010	0,0113	0,0129	0,00104	0,00118
													$k_{ср}^{III} = 0,00118$	$k_{ср}^{IV} = 0,00129$
													$\sigma^2 = 1,147 \cdot 10^{-8}$	$\sigma^2 = 1,184 \cdot 10^{-8}$
						$t = 300°$ C								
1	0,835	0,0475	0,925	0,0525	— 0,1500	0,0480	0,0200	17,60	16,30	0,0665	0,072	0,074	(0,0038)	(0,0041)
2	0,705	0,0925	0,842	0,1100	— 0,1160	0,0420	0,0150	7,62	6,41	0,0537	0,064	0,075	0,00705	0,0084
3	0,605	0,1225	0,770	0,1560	— 0,0750	0,0357	0,0066	4,93	3,79	0,0381	0,049	0,079	0,00775	0,010
4	0,560	0,1650	0,730	0,2160	— 0,0286	0,0223	0,0033	3,38	2,47	0,0190	0,026	0,035	0,00565	0,0077
													$k_{ср}^{III} = 0,00682$	$k_{ср}^{IV} = 0,00187$
													$\sigma^2 = 1,144 \cdot 10^{-6}$	$\sigma^2 = 1,139 \cdot 10^{-6}$
						$t = 360°$ C								
1	0,735	0,120	0,852	0,1395	— 0,22	0,0357	0,02	6,1	5,2	0,0983	0,115	0,134	0,0161	0,0189
2	0,550	0,175	0,735	0,234	— 0,11	0,0526	0,015	3,14	2,31	0,0575	0,0783	0,106	0,0182	0,0249
3	0,460	0,213	0,650	0,30	— 0,0765	0,020	0,0066	2,16	1,41	0,0307	0,0472	0,0725	0,0142	0,0218
													$k_{ср}^{III} = 0,0162$	$k_{ср}^{IV} = 0,0219$
													$\sigma^2 = 4 \cdot 10^{-6}$	$\sigma^2 = 9 \cdot 10^{-6}$

Заметим, что в принципе нет необходимости заранее постулировать вид кинетического уравнения реакции; последнее может быть определено прямым расчетом (см. [9]). Однако в используемой работе диапазон варьирования переменных оказался недостаточно широким для проведения прямого расчета.

Как видно из величин констант, первое и второе уравнения не удовлетворяются. Третье и четвертое уравнения дают сравнительно удовлетворительное постоянство константы скорости, причем третье уравнение удовлетворяется лучше, чем четвертое, что следует из величин $\overline{\sigma^2}$ — дисперсии закона распределения ошибок, приведенных в таблице.

Таким образом, полученные результаты соответствуют первому порядку реакции димеризации по этилену. Наряду с этим удовлетворительное постоянство констант получается при предположении о наличии торможения реакции продуктами. Это предположение не является неестественным, но, разумеется, требует специальных доказательств.

Поскольку приведенный расчет преследовал лишь иллюстративные цели, мы ограничимся первой стадией реакции. К тому же для расчета последующих стадий следовало бы располагать данными, относящимися к изменению концентраций реагирующих веществ в более широком интервале, чем это имело место в данной работе.

Выводы

Рассмотрены совместные (сложные) реакции, идущие в изотермических и адиабатических условиях.

1. Соотношение между концентрациями компонентов при числе реакций, равном m, определяется детерминантом $(m+1)$-го порядка, составленным из концентраций и стехиометрических коэффициентов компонентов. Детерминант является инвариантом в отношении времени.

2. При адиабатических условиях в эту связь включается также температура и тепловые эффекты реакций, идущих в системе. При этом температура может формально трактоваться как один из компонентов системы.

3. Однозначность связи определяется соотношением между числом реакций и числом компонентов. При $n < m+1$ число независимых уравнений, дающих связь между концентрациями, будет равно $n - m$. (В адиабатических условиях в n включается также температура.)

4. Определение скорости и вида кинетического уравнения индивидуальных реакций может быть произведено путем дифференцирования опытных данных, характеризующих изменение системы во времени.

Физико-химический институт
им. Карпова
Москва

Поступила
20. XII. 1946

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Раковский, Zs. phys. Chemie 57, 321, 1907.
2. Н. Семенов, Журн. физ. хим. 17, 187, 1943.
3. Schwab, Zs. Phys. Chemie 8, 141, 1930.
4. Swain, Journ. Am. Ch. Soc. 66, 1696, 1944.
5. А. Баландин, Журн. физ. хим. 15, 615, 629, 1941.
6. С. Пшежецкий и А. Гладышев, Журн. физ. хим. 15, 333, 1941.
7. Schuster, Zs. Elektroch. 38, 614, 1932.
8. С. Пшежецкий, Журн. физ. хим. (печ.).
9. С. Пшежецкий и Р. Рубинштейн, Журн. физ. хим. 21, 449, 1947.

ПРИЛИПАНИЕ РТУТИ К СТЕКЛУ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

А. В. Городецкая, А. Н. Фрумкин и А. С. Титиевская

Было давно замечено [1], что при электрокапиллярных измерениях в слабых растворах электролитов положительно заряженный ртутный мениск с трудом продвигается в капилляре.

Кольтгоф и Каган [2] нашли, что вытекающая из узкого стеклянного капилляра в дестиллированную воду положительно заряженная капля ртути прилипает к стенкам капилляра, что сопровождается значительным увеличением периода капанья и веса отрывающейся капли. В 10^{-5} N растворах $LaCl_3$ и $Th(NO_3)_4$ и в 10^{-3} N KCl прилипание слабее, чем в дестиллированной воде; оно не было обнаружено в 0,1 N KCl, в 10^{-3} N KJ и в $5 \cdot 10^{-5}$ N $Th(NO_3)_4$.

Кольтгоф и Каган объясняют это явление взаимодействием положительно заряженного диффузного двойного слоя на ртути с отрицательно заряженным слоем на стекле. Ион иода заряжает отрицательно поверхность ртути, в растворе же соли тория стекло приобретает положительный заряд. Таким образом, в обоих указанных растворах диффузные слои на стекле и ртути имеют одинаковый знак и прилипания, по мнению авторов, не должно быть. Для авторов остается непонятным, почему прилипание стекла к положительно заряженной ртути все же имеет место в растворах тория и лантана при концентрации 10^{-5} N.

Мюллер [3] наблюдал прилипание ртути к стеклу на воздухе и в атмосфере водорода, но не обнаружил его в бензоле и этиловом спирте.

Нам казалось интересным более детально исследовать это явление, произведя количественные измерения кинетики прилипания ртути к стеклу в растворах, а также силы прилипания и образующегося при этом краевого угла.

Экспериментальная часть

Определение кинетики прилипания — времени, необходимого для прорыва пленки раствора между стеклом и ртутью и образования краевого угла, производилось следующим образом. Горизонтально расположенное плоско полированное стекло с помощью микроманипулятора медленно приближалось к поверхности ртути, помещенной в исследуемый раствор и поляризованной до нужного потенциала *. Диаметр мениска ртути составлял 1—2 мм.

Наблюдение за прилипанием производилось в монохроматическом свете сверху, через бинокулярный микроскоп, при увеличении в 150 раз.

Когда на ртути появлялись кольца Ньютона от приближенного стекла, сближение прекращалось и определялся интервал времени до исчезновения этих колец (прорыв пленки). Благодаря тому что площадь соприкосновения была очень мала, можно было избегать влияния случайных загрязнений. Благодаря же медленности сближения поверхностей можно было точно определить наличие прорыва пленки раствора и наблюдать кинетику прорыва.

При измерениях с поверхностно-активными веществами, влияющими на прилипание в очень низких концентрациях, для получения нужной электропроводности добавлялся Na_2SO_4 в концентрации 10^{-3} N.

---

* Ртуть всегда поляризовалась катодно против ее естественного потенциала, так что поверхность ее была свободна от окислов.

Результаты, полученные в растворах Na_2SO_4 и H_2SO_4 различных концентраций, изображены на рис. 1 и 2, где на оси абсцисс отложен потенциал ртути в вольтах, а на оси ординат — время прилипания в секундах.

В растворах сернокислого натрия (рис. 1) и серной кислоты (рис. 2) прилипание происходит тем скорее и интервал потенциалов ртути, соответствующий прилипанию, тем шире, чем слабее раствор. Так, в миллинормальном сернокислом натрии прилипание происходит минимум за 2 сек., а зона прилипания — от +0,2 до —1,2 V*, в нормальном же рас-

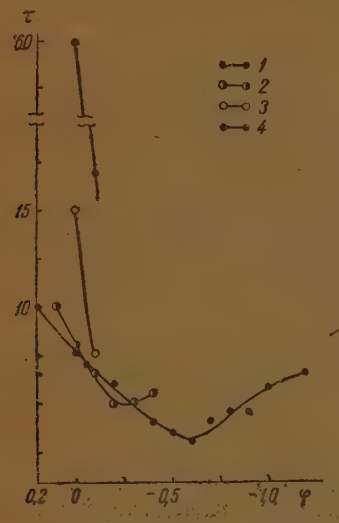


Рис. 1. Время прилипания в растворах Na_2SO_4:
1 — $10^{-3}N$; 2—10^{-2} N; 3—$10^{-1}N$; 4—1 №

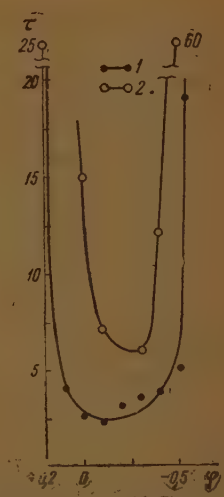


Рис. 2. Время прилипания в растворах H_2SO_4:
1 — $10^{-3}N$; 2—$10^{-2}N$

творе прилипание продолжается минимум 17 сек., а зона прилипания — всего 0,1 V (от 0,0 до —0,1 V). В соответствующих растворах серной кислоты зона прилипания уже, чем в Na_2SO_4, и прилипание заканчивается при менее отрицательных потенциалах ртути: от + 0,2 до —0,65 V в миллинормальном растворе.

В миллинормальном растворе едкого натра (кривые не приведены) зона прилипания — от 0,0 до —0,55 V; время прилипания (2 сек.) мало зависит от потенциала ртути и концентрации раствора: в санти- и децинормальном растворе время прилипания 2,5—4 сек.

Хлористый торий и иодистый калий, добавленные к миллинормальному раствору сернокислого натрия в концентрации 10^{-5} N, не влияют на прилипание ртути к стеклу, при концентрации же этих солей, равной 10^{-4} N, прилипание совершенно прекращается.

Во всех исследованных нами растворах время прилипания резко увеличивается как на анодном, так и на катодном концах кривой, доходя, например, до 7—10 сек. в миллинормальном растворе сернокислого натрия и до 60 сек. — в нормальном растворе.

Для измерения силы прилипания и краевого угла применялся прибор, изображенный на рис. 3. Стеклянный поплавок a с оптически полированным основанием **,

* Как и везде, против нормального каломельного полуэлемента.

** Материалом для поплавка служило обычное мягкое стекло. Первые опыты были проведены со свежерасколотой поверхностью стекла; при этом прилипание происходило, но неровность поверхности стекла мешала воспроизводимости результатов.

привешенный на стеклянном крючке к калиброванной стеклянной пружине b весов Мак Бэна, помещался в исследуемый раствор над поверхностью ртути.

Уровень ртути можно было менять поднятием и опусканием стеклянного резервуара со ртутью, сообщающегося с сосудом для измерения. Диаметр полированной поверхности поплавка равнялся 1,1 см, а диаметр сосуда для измерения — 7 см, благодаря чему ртутный мениск у стенок не искажал заметно поверхности ртути около поплавка. Для предохранения от пыли поплавок с пружиной заключался в стеклянную трубку c с расширением внизу, через отверстия которого вставлялся платиновый анод d и сифон для измерения потенциала ртути e, соединяющий прибор с каломельным полуэлементом. Трубка прикреплялась к штативу, снабженному вертикальной кремальерой, что позволяло производить вертикальное растяжение пружины. Перед началом измерения поверхность ртути очищалась катодной поляризацией, затем ртуть доводилась до нужного потенциала и поплавок прижимался к поверхности ртути.

При визуальном наблюдении под малым углом к горизонту по потемнению плоскости

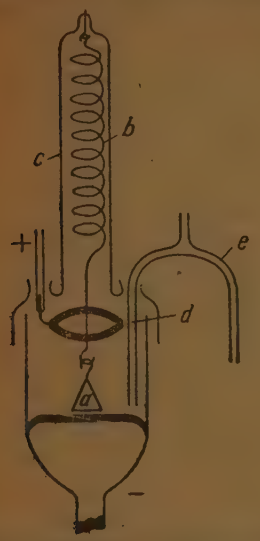


Рис. 3. Прибор для измерения силы прилипания и краевого угла

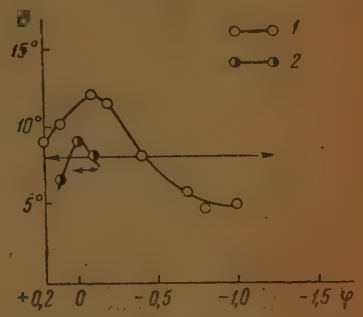


Рис. 4. Краевые углы в растворах Na_2SO_4:
1—$10^{-3}N$; 2—$10^{-1}N$

соприкосновения отчетливо видно, как происходит прорыв пленки раствора и прилипание поплавка к поверхности ртути. Измерение силы прилипания и краевого угла производилось только после того, как вся поверхность поплавка целиком прилипнет к ртути и образуется краевой угол стекло | ртуть | раствор.

После этого пружина медленно оттягивалась вверх с помощью вертикальной кремальеры, причем ртуть поднималась вслед за прилипшим поплавком. Измерение растяжения пружины и одновременно высоты поднятия H ртути, оттягиваемой поплавком, а также измерение краевого угла θ между стеклом и ртутью производилось с помощью двух горизонтальных микроскопов и возможно ближе к моменту отрыва поплавка. В этом случае можно быть уверенным, что трехфазная граница стекло |ртуть| раствор действительно, проходит по нижней поверхности стеклянного поплавка.

Полученные данные позволяют вычислить краевой угол и сравнить с непосредственно измеренным. Вычисление производилось по формуле:

$$Pg = L\sigma_{12}\sin\theta + aH(d-1)g,$$

где P — растяжение пружины, переведенное в граммы*; g — ускорение силы тяжести; L — окружность поплавка (3,45 см); σ_{12} — пограничное натяжение ртуть | раствор, соответствующее данному потенциалу ртути; a — площадь поплавка (0,94 см²); H — высота поднятия ртути под поплавком, над уровнем горизонтальной поверхности ртути; d — плотность ртути.

* При измерении растяжения пружины мы не вводили поправку на поднятие ртути, так как она составляла не более 2—3% от измеряемой величины растяжения.

Например, для поляризации —0,1 V в растворе 10^{-3} N NaOH в одном из измерений P=0,96 см, что соответствует нагрузке 0,79 г; H в этом же измерении равно 0,042 см. Для —0,1 V σ_{12}=409 дин/см, откуда θ=11°30'. При визуальном же наблюдении найдено, что θ=11°.

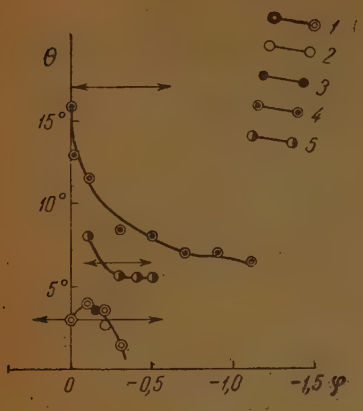


Рис. 5. Краевые углы в растворах H_2SO_4 и NaOH:

1—$10^{-3}N$ H_2SO_4; 2—$10^{-2}N$ H_2SO_4; 3—$10^{-1}N$ H_2SO_4, 4—$10^{-3}N$ NaOH; 5—$10^{-2}N$ NaOH

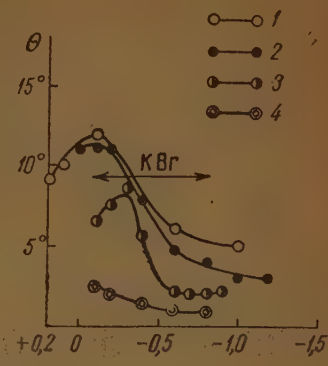


Рис. 6. Краевые углы в растворах KCl и KBr:

1—$10^{-3}N$ Na_2SO_4; 2—$10^{-3}N$ KCl; 2—$10^{-3}N$ KBr; 4—$5\cdot10^{-3}N$ KCl

Максимальный краевой угол наблюдался в дважды дестиллированной воде при потенциале, который устанавливался в присутствии растворенного воздуха; поляризация при этом не накладывалась. При длительном соприкосновении значение θ в этом случае доходило до 26°.

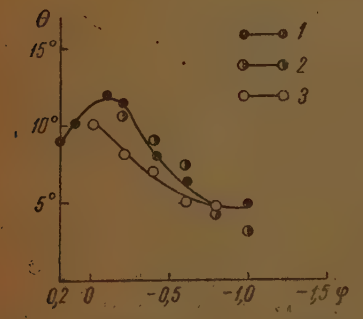


Рис. 7. Краевые углы в растворах $Th(NO_3)_4$:

1—$10^{-3}N$ Na_2SO_4; 2—то же+$10^{-5}N$ $Th(NO_3)_4$; 3—то же +$2\cdot10^{-5}N$ $Th(NO_3)_4$

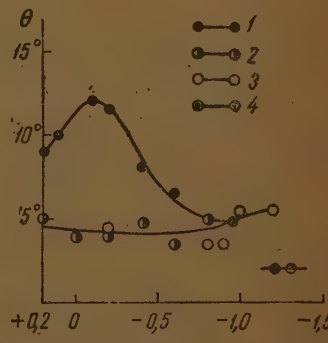


Рис. 8. Краевые углы в растворах $(C_3H_7)_4$ NCl:

1—$10^{-3}N$ Na_2SO_4; 2—$10^{-3}M$ $(C_3H_7)_4NCl$; 3—то же $5\cdot10^{-3}M$; 4 — то же $2\cdot10^{-2}M$

На рис. 4—8 приведены кривые зависимости величины краевого угла θ от потенциала ртути в растворах электролитов (среднее между измеренной и вычисленной величинами). На этих рисунках стрелками обозначена зона прилипания, полученная в опытах по кинетике.

В растворах электролитов максимальный краевой угол (15°) при потенциале 0,0 V был получен в случае 0,001 N NaOH.

При более слабых, как и при более сильных поляризациях, чем это указано на рисунках, полного прорыва пленки по всей площади поплавка не происходит. При концентрациях, в 5—10 раз превышающих указанные, прорыва также нет.

Как видно из рисунков, зона потенциалов, соответствующая прилипанию в данном растворе, одинакова в обеих сериях опытов по прилипанию, за исключением раствора $10^{-3}N$ H_2SO_4, в котором зона прилипания при измерении кинетики была шире, чем в опытах по измерению краевых углов.

Граница концентраций, соответствующая прилипанию, вообще говоря, одинакова в обеих сериях опытов.

Таблица 1

Граница концентраций, соответствующая прилипанию стекла к ртути в различных растворах

Раствор	Опыты по наблюдению прорыва		Опыты по измерению краевого угла	
	прилипание	прилипания нет	прилипание	прилипания нет
Na_2SO_4	$1N$	—	$10^{-1}N$	$1N$
H_2SO_4	$10^{-1}N$	$1N$	$10^{-1}N$	$1N$
NaOH	$10^{-1}N$	$1N$	$10^{-1}N$	$1N$
KCl	—	—	$5\cdot10^{-3}N$	$2\cdot10^{-2}N$
KBr	$10^{-3}N$	$10^{-2}N$	$10^{-3}N$	$10^{-2}N$
KJ *	$10^{-5}N$	$10^{-4}N$	$10^{-5}N$	$10^{-4}N$
$Th(NO_3)_4$*	$10^{-5}N$	$10^{-4}N$	$10^{-5}N$	$10^{-4}N$
$(C_3H_7)_4$ NCl	—	—	$2\cdot10^{-3}M$	$5\cdot10^{-3}M$

* Добавлен 10^{-3} N Na_2SO_4.

Дальнейшие выводы основаны по преимуществу на измерении краевых углов, поскольку последние имели более количественный характер.

Как видно из рисунков и таблицы, для всех исследованных нами электролитов самые большие краевые углы и самая широкая зона прилипания получаются в самых разбавленных из взятых нами растворов. В растворах Na_2SO_4, H_2SO_4 и NaOH, не содержащих поверхностно-активных веществ, прилипание прекращается при концентрациях выше 0,1 N.

В растворе NaOH краевой угол возрастает по мере удаления от максимума электрокапиллярной кривой в сторону положительного заряда ртути, а прилипание, независимо от потенциала ртути, идет быстрее, чем в других растворах.

В $10^{-3}N$ растворе Na_2SO_4 прилипание наиболее выражено при потенциалах, соответствующих положительному заряду ртути; краевой угол имеет максимум при —0,1 или —0,2 V.

В растворе H_2SO_4 прилипание происходит заметно медленнее и краевые углы имеют незначительную величину (2—3°).

Переходя к действию поверхностно-активных веществ, следует отметить, что все применявшиеся нами вещества (галоидные соли, соль тория, хлористый тетрапропиламмоний) уже в очень слабых концентрациях уменьшают прилипание.

Параллельно замедляется и скорость прилипания. Как показывает табл. 2, влияние этих веществ, за исключением $(C_3H_7)_1NCl$, сильно зависит от концентрации.

Как видно из таблицы и кривых, ионы галоидов повышают свою активность, выражающуюся в затруднении прилипания, от Cl' к J'. Ион тория

Таблица 2

Влияние концентрации поверхностно-активных веществ на величину максимального краевого угла ртуть | стекло

Наименование раствора и концентрация	Потенциал ртути, соответств. максимальному краевому углу, в вольтах	Максимальный краевой угол
$10^{-3}N$ KCl	— 0,2	11,5°
$5\cdot10^{-3}N$ KCl	— 0,1 — 0,4	2 — 2,5°
$2\cdot10^{-2}N$ KCl		прилипания нет
$10^{-3}N$ KBr	— 0,3	8,5°
$10^{-2}N$ KBr	—	прилипания нет
$10^{-5}N$ KJ + 10^{-3} N Na_2SO_4	— 0,2	12°
$10^{-4}N$ KJ + 10^{-3} N Na_2SO_4	—	прилипания нет
$10^{-5}N$ $Th(NO_3)_4$ + 10^{-3} N Na_2SO_4	0,0	12°
$2\cdot10^{-5}N$ $Th(NO_3)_4$ + 10^{-3} N Na_2SO_4	0,0	10°
$10^{-4}N$ $Th(NO_3)_4$ + 10^{-3} N Na_2SO_4	—	прилипания нет
10^{-3} $M(C_3H_7)_4NCl$	— 1,0	5,5°
$5\cdot10^{-3}$ $M(C_3H_7)_4NCl$	— 1,2	6°
$2\cdot10^{-2}$ $M(C_3H_7)_4NCl$	— 1,2 — 1,3	2°

при исходной концентрации $1\cdot10^{-5}$ N и концентрации $2\cdot10^{-5}N$ мало влияет на величину краевого угла. При концентрации тория $10^{-4}N$ прилипания поплавка уже не происходит.

В присутствии катиона тетрапропиламмония потенциал максимального краевого угла сдвигается к значениям, соответствующим отрицательному заряду поверхности ртути.

Обсуждение результатов

Аналогичные опыты по измерению краевого угла и кинетики прилипания проводились нами ранее для границы ртуть | пузырек водорода [4]. В обоих случаях изучалось неполное смачивание, получающееся в результате прорыва пленки водного раствора между двумя поверхностями при сближении их между собой, сопровождающееся образованием конечного краевого угла. Как нами было показано в прежних работах, после прорыва пленки раствора на границе раздела обеих фаз остается адсорбированная пленка жидкости. Несомненно, что и после прилипания стекла к ртути между ними остается пленка жидкости. Оптический метод измерения пленок минимальной толщины, разработанный в лаборатории проф. Б. В. Дерягина, подтверждает это предположение: ртуть после прилипания стекла не делается «сухой»*.

Существенным различием между двумя случаями прилипания: ртуть | газ и ртуть | стекло является то, что в первом случае свойства поверхностного слоя в основном определяются свойствами поверхности ртути и находящегося на ней двойного слоя, поскольку поверхность раствор | газ, вообще говоря, не несет на себе большого количества зарядов (конечно, за исключением особых случаев, например нанесения монослоя органического вещества на эту границу).

Действительно, согласно нашим прежним измерениям, форма кривых, выражающих зависимость величины краевого угла смачивания пузырек газа | ртуть от потенциала ртути, целиком воспроизводит форму электрокапиллярных кривых ртути. Величина краевого угла в этом случае определяется зарядом ртути, изменяясь от 100° (при нуле заряда) до 10—15° при максимальном достигаемом отрицательном заряде ртути, так что положение максимума краевого угла соответствует положению его на элек-

* Неопубликованные измерения.

трокапиллярной кривой. Влияние на смачивание концентрации соли и, в частности, степени диффузности двойного слоя, а также pH раствора невелико, аналогично тому, что наблюдается при электрокапиллярных измерениях. Наконец, добавление поверхностно-активных веществ меняет форму кривых краевых углов и электрокапиллярных кривых одинаково.

Поверхность стекла, в противоположность границе раствор|газ, гидрофильна, вследствие чего краевые углы при прилипании стекла ко ртути имеют другой порядок величины, чем в случае пузырьков газа.

Как уже было указано, Кольтгоф и Каган пришли к выводу, что наблюдающиеся при прилипании ртути к стеклу закономерности могут быть объяснены, если учесть взаимодействие двойных слоев на поверхности стекла и ртути. Условия наших опытов несколько отличаются от условий опытов этих авторов, поскольку электродом сравнения в последних служила ртуть в том же растворе, потенциал которой нельзя считать вполне определенным, а прилипание обнаруживалось косвенно — по увеличению периода капания; однако полученные нами результаты во многих отношениях подтверждают роль знака заряда поверхности и степени диффузности двойного слоя для процесса прилипания ртути к стеклу. Действительно, при повышении концентрации всегда наблюдается уменьшение краевого угла. При концентрации, равной $10^{-3}N$, самые высокие значения краевого угла наблюдаются в щелочных растворах, в которых стекло имеет наибольший отрицательный заряд; они несколько ниже в Na_2SO_4 и резко снижаются в H_2SO_4, вместе с уменьшением отрицательного заряда стекла. Оптимум прилипания в этих случаях всегда соответствует положительному заряду поверхности ртути. Ионы галоидов, которые создают вблизи положительной поверхности ртути слой, содержащий избыток отрицательных зарядов, сильно затрудняют прилипание и понижают величину краевого угла. В присутствии капиллярно-активного катиона $N(C_3H_7)_4^+$, который адсорбируется на отрицательной поверхности ртути, но, как это следует из опытов Бах и Гильмана [5], не должен существенно влиять на электрокинетический потенциал стекла, оптимум прилипания смещается в сторону отрицательных потенциалов. Наконец, в присутствии иона Th^{++++}, который сообщает положительный заряд как отрицательно заряженной поверхности стекла, так и, согласно Ворсиной и Фрумкину [6], отрицательно заряженной поверхности ртути, начиная с концентрации $5 \cdot 10^{-5}N$ прилипание совершенно прекращается.

Все же ряд фактов указывает на то, что различие в знаках зарядов поверхности стекла и ртути недостаточно для объяснения явлений прилипания. Наиболее существенные среди них следующие. В слабых растворах Na_2SO_4, NaOH, KCl и KBr стекло прилипает не только к положительно, но и к отрицательно заряженной поверхности ртути, вплоть до потенциалов, которые лежат на 0,5—0,7 V отрицательнее точки нулевого заряда, а также и в отсутствии заряда у ртути. Увеличение положительного заряда ртути только до известного предела способствует прилипанию; при дальнейшем его увеличении краевой угол падает и прилипание прекращается. Наконец, не совсем ясна картина явления и в случае Th^{++++}. Действительно, как следует из работы Ворсиной и Фрумкина (loc. cit.), поливалентные катионы менее всего адсорбируются на поверхности ртути при потенциалах, лежащих несколько отрицательнее точки нулевого заряда; при этих потенциалах, при не слишком высоких концентрациях этих ионов, сохраняется отрицательный ζ-потенциал ртути. Так как, с другой стороны, ионы тория перезаряжают стекло уже при очень низких концентрациях, то следовало бы ожидать перемещения потенциала, соответствующего оптимуму прилипания в присутствии ионов тория, в указанный интервал потенциалов, чего в действительности не наблюдается. До тех пор, пока прилипание в растворах Th^{++++} вообще не прекращается, оно происходит при тех же потенциалах, что и в отсутствии тория.

Происходящие на поверхностях и в объеме растворов электролитов с многовалентными катионами явления бесспорно сложны и часто не укладываются в рамки теории, так что из последних данных, вероятно, нельзя сделать однозначных выводов, но факты, относящиеся к остальным растворам, имеют несомненно общее значение и указывают на необходимость расширения теоретической трактовки этих явлений. Ниже сделана попытка дать такое истолкование, которое до некоторой степени позволяет обойти указанные трудности. Приводимые соображения не имеют, однако, характера законченной теории, а в значительной мере носят полуэмпирический характер.

Рассмотрение кинетики прилипания пузырьков газа к поверхности ртути в растворах электролитов и зависимости краевого угла от поляризации приводит к выводу, что прилипание обусловлено неустойчивостью пленок, ограниченных, с одной стороны, поверхностью ртути, с другой — газовой фазой. В определенном интервале толщин эти пленки распадаются, причем часть пленки собирается в виде объемной фазы. На границе между пузырьком и ртутью остается более тонкий слой жидкости, толщина которого, вообще говоря, превышающая молекулярные размеры, зависит от поляризации и растет вместе с величиной заряда ртути. Слой этот содержит наряду с молекулами воды и другие компоненты раствора и находится в равновесии с объемной фазой. Чтобы объяснить такой процесс разрыва пленки, нужно предположить определенную зависимость между пограничным натяжением σ на сложной границе ртуть | пленка воды | газ и толщиной слоя воды h. Как было показано Фрумкиным [7] для случая такой плохо смачиваемой поверхности, как незаряженная поверхность ртути, зависимость эта может быть выражена кривой, изображенной на рис. 9, *c*. Абсциссой здесь служит S — площадь, приходящаяся на один моль воды в пленке, т. е. величина, пропорциональная $\frac{1}{h}$, ординатой — пограничное натяжение σ. Величина σ_b выражает предел σ при увеличении h, т. е. сумму натяжений на границе ртуть | раствор σ_{12} и раствор | газ σ_{23}; величина σ_f, определяемая, как показано в цитированной работе, условием равенства площадей *abcd* и *def*, — натяжение на границе ртуть | газ σ_{13} в условиях равновесия с объемом раствора. Чем больше разность $\sigma_b - \sigma_f$, тем больше краевой угол. Положение точки σ_c, определяющее переход между метастабильными и совершенно неустойчивыми состояниями пленок, существенно для кинетики прилипания; чем меньше величина $\sigma_c - \sigma_b$, тем скорее происходит разрыв пленки при приближении пузырька*. Наконец, σ_0 выражает натяжение «сухой» поверхности ртути в отсутствии адсорбированной воды.

Рассмотрим теперь, какие изменения нужно предположить в приведенной диаграмме, если перейти от системы ртуть | раствор | газ к системе ртуть | раствор | стекло, причем мы предположим сначала, что поверхность ртути не заряжена. Обычно принимают, что стекло полностью смачивается водой; иными словами, на границе стекло вода | газ при утоньшении пленки воды σ должно монотонно возрастать, что соответствует кривой рис. 9, *a*. При этом, очевидно, точка σ_g лежит значительно выше σ_b. Кривая зависимости σ от S для границы ртуть | раствор | стекло должна лежать между этими двумя предельными случаями. Постепенное приближение к случаю полного смачивания приводит к исчезновению интервала *ce* на кривой σ, S, в котором $\frac{d\sigma}{dS} < 0$. Исчезновение это может произойти различными путями, в частности, приближением точки f к началу абсцисс; при этом кривая σ, S пройдет через промежуточные формы, близкие к случаю полного смачивания, но все же соответствующие конечному краевому углу. Подобная

* В случае незаряженной поверхности ртути максимум на кривой σ, S, возможно, совсем отсутствует, что соответствует предельно плохому смачиванию.

σ, S-кривая изображена на рис. 9, b*. Как следует из сопоставления кривых 9, c и 9, b, переход от системы ртуть | раствор | газ к системе ртуть | раствор | стекло должен сопровождаться: 1) уменьшением величины $\sigma_b - \sigma_f$ и, следовательно, краевого угла; 2) увеличением толщины слоя, находящегося в равновесии с объемной фазой, пропорциональной $\frac{1}{S_f}$; 3) увеличением разности $\sigma_c - \sigma_b$ и, следовательно, замедлением прорыва пленки раствора. Для характеристики свойств слоя, получающегося при прорыве пленки

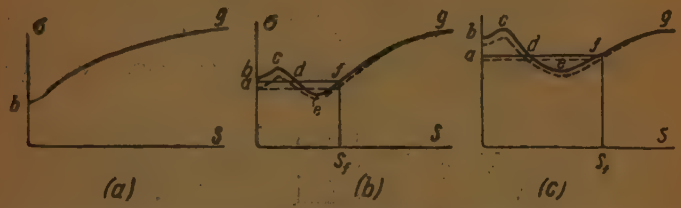


Рис. 9. Зависимость пограничного натяжения от толщины слоя при процессах смачивания и прилипания:

a — граница стекло | раствор; b — граница ртуть | раствор | стекло; c — граница ртуть | раствор | пузырек газа

Переход от сплошной к пунктирной кривой на рис. 9, b и 9, c показывает схематически действие повышения концентрации на пограничное натяжение при различных S

на границе ртуть | раствор | стекло, и сравнения его со свойствами такого же слоя в случае системы ртуть | раствор | газ лучше всего использовать не величину краевого угла θ, а разность $\sigma_b - \sigma_f$, которую мы обозначим через Δ. Последняя, как уже было указано, равна величине $\sigma_{12} + \sigma_{23} - \sigma_{13}$, где индекс 3 относится к стеклу или газу, индексы 1 и 2—соответственно ко ртути и раствору, причем σ_{13} обозначает пограничное натяжение сложной поверхности, получающейся в равновесных условиях при прилипании к ртути. Если бы пленка раствора была настолько толста, что можно было бы пренебречь взаимодействием между ее верхней и нижней границей по терминологии, принятой в американской литературе, duplex film — пленка дуплекс»), то, очевидно,

$$\sigma_{13} = \sigma_{12} + \sigma_{23} \text{ и } \Delta = 0.$$

Таким образом, величина Δ характеризует отклонение свойств пленки на поверхности прилипания от свойств такого duplex film. Величина Δ может

---

* Другой возможный случай перехода от неполного к полному смачиванию был разобран в цитированной работе. В этом случае прямая af поднимается выше уровня b, область термодинамически неустойчивых состояний оказывается отграниченной с одной, а с обеих сторон, и прорыв пленки происходит без появления конечного краевого угла. Опытные данные не исключают возможности появления такого рода зоны неустойчивости и в случае границы стекло | вода | газ, чего мы для простоты не будем учитывать. В наших опытах, однако, после прорыва пленки всегда наблюдался некоторый краевой угол, так что кривая типа приведенной на рис. 9, b представляется более вероятным выражением промежуточного случая, и мы ограничимся ее рассмотрением. Возможно, что применением бо́льших давлений можно было бы расширить зону прорыва в наших опытах и обнаружить состояния, соответствующие упомянутому выше случаю. Различие между переходом от неполного к полному смачиванию, рассмотренным здесь, и переходом, который был рассмотрен Фрумкиным, может быть сформулировано точнее следующим образом. Исчезновение ветви ce на σ, S-кривой приводит к появлению на этой кривой точки, в которой одновременно обращаются в нуль величины $\frac{d\sigma}{dS}$ и $\frac{d^2\sigma}{dS^2}$. Эта точка может совпасть с началом кривой, что соответствует случаю, рассматриваемому в настоящей работе, или лежать выше ее, что соответствует случаю, рассмотренному ранее.

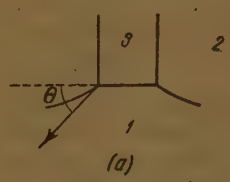
быть найдена из опыта. При прилипании ртути к стеклу (ср. рис. 10, *a*) очевидно

$$\Delta = \sigma_{12}(1 - \cos\theta). \qquad (1)$$

В случае прилипания пузырька ко ртути (рис. 10, *b*) получается несколько более сложное соотношение из-за деформации поверхности ртуть | раствор пузырьком [4]:

$$\Delta = \sigma_{23}(1 - \cos\theta) - \frac{\sigma_{23}^2 \sin^2\theta}{2(\sigma_{12} + \sigma_{23}\cos\theta)}, \qquad (2)$$

где второй член в правой части имеет, впрочем, лишь поправочное значение.



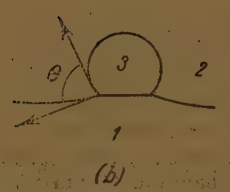


Рис. 10. Прилипание на трехфазных границах:
a — ртуть (*1*) | раствор (*2*) | стекло (*3*);
b — ртуть (*1*) | раствор (*2*) | пузырек газа (*3*)

Сопоставление вычисленных по этим формулам значений Δ показывает резкое различие между свойствами слоя, остающегося после прорыва в обоих случаях. Так, в случае прилипания пузырька газа в 1*N* Na_2SO к незаряженной поверхности ртути Δ=85 дин/см (θ=103°) и только при поляризации —1,6 V Δ падает до 2,7 дин (θ=17°). При прилипании жидкого стекла ко ртути в растворах электролитов Δ не превышало 9 дин, а в 10^{-1} *N* H_2SO_4 равно всего 0,8 дин, иначе говоря, значения Δ составляют лишь малую долю от пограничных натяжений ртуть | раствор и раствор | стекло. К такому же выводу приводит рассмотрение зависимости σ_{13} стекла от поляризации. Действительно, если мы обозначим значками′ и″ значения, относящиеся к двум различным потенциалам, то по определению

$$\sigma'_{13} - \sigma''_{13} = (\sigma'_{12} - \sigma''_{12}) - (\Delta' - \Delta'').$$

При изменении потенциала в тех границах, в которых может быть изменено значение Δ, величина σ_{12} меняется на 50—80 дин/см, между тем как Δ остается всегда меньше 10. Таким образом, изменение σ_{13} с потенциалом почти следует за изменением величины σ_{12}, в то время как на границе ртуть | пузырек изменение σ_{13} составляло около 50% изменения σ_{12}. Явления эти указывают на значительную толщину пленки после прорыва, которая

следовательно, в еще большей мере, чем при прилипании пузырька ко ртути, должна обладать многими свойствами объемной фазы. Мы предположим поэтому, как это было показано в последнем случае, что и при прилипании стекла ко ртути на поверхности ртути сохраняется двойной слой, отличающийся от нормального двойного слоя лишь меньшим значением емкости.

Покажем, что это предположение позволяет объяснить значительную часть наблюдаемых явлений. Емкость двойного слоя, поскольку здесь идет речь только о полуколичественном рассмотрении, мы будем считать постоянной. Тогда для границы 12 мы можем написать

$$\sigma_{12}=(\sigma_{12})_0-\frac{1}{2}C_{12}\varphi_{12}^2, \tag{3}$$

где $(\sigma_{12})_0$ — пограничное натяжение при $\varepsilon=0$, C_{12} — емкость двойного слоя, и разность потенциалов ртуть | раствор φ_{12} отсчитывается от значения, соответствующего нулю заряда поверхности ртути. Подобное же соотношение можно написать и для границы 13, при этом необходимо, однако, учесть, что из-за наличия двойного слоя на поверхности стекла точка нулевого заряда на границе 13 не лежит при $\varphi_{12}=0$, а при ином значении поляризации, которое необходимо определить, если мы хотим выразить σ_{13} через φ_{12}. Обозначим через φ_{13} разность потенциалов ртуть | стекло и через φ_{23} разность потенциалов раствор | стекло. Тогда, предполагая, что падением потенциала внутри твердой фазы можно пренебречь,

$$\varphi_{12}=\varphi_{13}-\varphi_{23}.$$

Величину φ_{13} можно разбить на две части, из коих одна зависит от зарядов на поверхности ртути, другая — от зарядов на стекле. Обозначим их через φ'_{12} и φ'_{23}. Тогда

$$\varphi_{12}=\varphi'_{12}+\varphi'_{23}-\varphi_{23}. \tag{4}$$

Как было разъяснено выше, по аналогии с поведением двойного слоя на границе ртуть | пузырек газа можно заключить, что всегда $|\varphi'_{12}|<|\varphi_{12}|$. Аналогичное допущение естественно сделать и для двойного слоя, связанного со стеклом: $|\varphi'_{23}|<|\varphi_{23}|$. Далее, так как поверхность стекла обычно заряжена в воде отрицательно, то $\varphi_{23}<0$, следовательно, $\varphi'_{23}-\varphi_{23}<0$, откуда

$$\varphi_{12}=\varphi'_{12}+a, \tag{5}$$

где $a<0$. Максимум электрокапиллярной кривой для границы 13 лежит при значении φ_{12}, при котором обращается в нуль заряд ртути на границе со стеклом, а, следовательно, и величина φ'_{12}. Согласно уравнению (5), в этом случае $\varphi_{12}=a$, и электрокапиллярная кривая для границы 13 может быть выражена уравнением

$$\sigma_{13}=(\sigma_{13})_0-\frac{1}{2}C_{13}(\varphi_{12}-a)^2. \tag{6}$$

Максимум электрокапиллярной кривой для границы 13, следовательно, смещен в сторону более отрицательных потенциалов на величину $|a|$. Если найти из полученных нами для случая $10^{-3}N$ Na_2SO_4 значений θ и измеренных значений σ_{12} зависимость σ_{13} от потенциала по уравнению $\sigma_{13}=$

$= \text{const} + \sigma_{12} \cos\theta$, то для a получается величина порядка —0,1 V. Из уравнений (3) и (6) следует

$$\Delta = \sigma_{12} + \sigma_{23} - \sigma_{13} = A - \frac{1}{2}(C_{12} - C_{13})\varphi_{12}^2 - C_{13}\varphi_{12}a, \tag{7}$$

где

$$A = (\sigma_{12})_0 + \sigma_{23} - (\sigma_{13})_0 + \frac{1}{2}C_{13}a^2. \tag{8}$$

Из этого соотношения, аналогичного соотношению, полученному Фрумкиным [8] для зависимости энергии адсорбции дипольных молекул на заряженной поверхности от потенциала, следует, что максимум Δ лежит при

$$\varphi_{max} = -\frac{C_{13}}{C_{12} - C_{13}}a. \tag{9}$$

Так как разность C_{12}—C_{13} составляет лишь долю от значения C_{13}, то, согласно уравнению (9), оптимум прилипания должен лежать при потенциале более положительном, чем точка нулевого заряда, на несколько десятых вольта. Уравнение (7) может быть представлено также в виде

$$\Delta = (\sigma_{12})_0 + \sigma_{23} - (\sigma_{13})_0 + \frac{1}{2}\frac{C_{12}}{C_{13}}(C_{12} - C_{13})\varphi_{max}^2 - \frac{1}{2}(C_{12} - C_{13})(\varphi_{12} - \varphi_{max})^2. \tag{10}$$

Из уравнения (10) видно, что при отступлении от точки φ_{max} как в сторону бо́льших, так и в сторону меньших поляризаций прилипание должно уменьшаться. Если бы постоянные члены в уравнении (10) не зависели от концентрации, то краевой угол при $\varphi_{12} = \varphi_{max}$ также не менялся бы с концентрацией. Однако необходимо еще учесть влияние концентрации на емкость двойного слоя на границе стекло | раствор, которая входит в величину $\sigma_{23} - (\sigma_{13})_0$. При повышении концентрации электролита емкость двойного слоя возрастает и так как влияние двойного слоя стекла на пограничное натяжение должно быть больше для границы 23, чем для границы 13, то величина $\sigma_{23} - (\sigma_{13})_0$, а следовательно, и Δ, убывает. В уравнение (10) входит еще член с φ^2_{max}. Однако рассмотрение θ, φ_{12}-кривых, полученных при разных концентрациях, приводит к выводу, что величины φ_{max} и $(C_{12} - C_{13})$ в исследованном интервале мало меняются с концентрацией. К тому же по абсолютной величине член этот может составить только несколько дин на сантиметр, так как

$$\varphi_{max} \sim 0{,}4\text{V}, \text{ а } C_{12} - C_{13} \sim 6 \cdot 10^{-6}\,\text{F/см}^2.$$

Таким образом, увеличение концентрации электролита должно понижать величину Δ и уменьшать прилипание. Вопрос о влиянии концентрации на прилипание пузырьков газа был подробно разобран в работе Фрумкина и Городецкой [4]. В этом случае увеличение концентрации, если только мы не находимся при потенциале нуля заряда, также вызывает некоторое уменьшение равновесного краевого угла. Одновременно наблюдается ускорение разрыва пленки, так что кинетика прилипания по отношению к равновесным величинам при изменении концентрации меняется в обратную сторону. В этой работе было показано, что более детальное рассмотрение действия двойного слоя на пограничное натяжение позволяет объяснить это явление. Именно, при увеличении емкости двойного слоя с ростом концентрации величина $\sigma_b - \sigma_f$ уменьшается, т. е. $\frac{d\sigma}{dS}$ в среднем возрастает, что приводит к улучшению равновесного смачивания. Одновременно из-за связанного с увеличением концентрации уменьшения степени диффузности двойного слоя в области наиболее толстых слоев наблюдается обратная зависимость $\frac{d\sigma}{dS}$ от концентрации и величина $\sigma_c - \sigma_b$ не растет,

а уменьшается, что облегчает прорыв пленки. Такое изменение формы σ, S-кривой при увеличении концентрации иллюстрируется переходом от сплошной к пунктирной кривой на рис. 9, *c*. В случае прилипания стекла к ртути такого эффекта не наблюдается; увеличение концентрации, уменьшая величину θ, одновременно замедляет прилипание. Естественно предположить, что наличие второго двойного слоя на границе стекло | раствор, емкость которого также возрастает при увеличении концентрации, усиливает эффект улучшения смачивания и при сравнительно больших толщинах пленки. Предположительное изменение σ, S-кривой с увеличением концентрации для случая системы стекло — ртуть изображено на рис. 9, *b*.

Изложенные соображения могут быть резюмированы следующим образом. Прилипание стекла к ртути в разбавленных растворах происходит независимо от знака заряда, если последний не слишком велик, в результате той же неустойчивости слоев воды промежуточной толщины на границе раздела, которая вызывает и прилипание пузырьков газа. Большая величина энергии смачивания стекла водой приводит, однако, к значительному уменьшению этой неустойчивости по сравнению с последним случаем. Наличие двойных слоев еще более сужает зону неустойчивости и при повышении концентрации и абсолютной величины заряда поверхности приводит в конце концов к полному прекращению прилипания. При этом, однако, уже существенно сказывается разность полярностей: при одинаковых знаках заряда поверхности стекла и ртути эффект повышения концентрации сказывается гораздо сильнее, чем при противоположных. Остается непонятным, почему стекло хуже прилипает к отрицательно заряженной поверхности ртути в разбавленных растворах H_2SO_4, чем в растворах Na_2SO_4 и NaOH той же концентрации, ибо в этом случае уменьшение отрицательного заряда стекла должно было бы способствовать, а не препятствовать прилипанию. Для объяснения этого эффекта необходимо было бы допустить некоторую дополнительную, не связанную со знаком заряда поверхности адсорбцию кислоты на поверхности стекла.

Объяснение действия поверхностно-активных электролитов в рамках развитых здесь представлений принципиально не отличается от изложенного выше и мы не будем к нему возвращаться.

Наблюдавшийся нами прорыв пленки раствора и слипание двух поверхностей имеют большое сходство с неполной коагуляцией коллоидных частиц, несущих заряды противоположного знака, так наз. биполярной коацервацией [9]. Это явление заключается в том, что при смешении растворов двух противоположно заряженных золей мицеллы слипаются в комплекс, содержащий большое количество воды (до 80%), причем прослойка воды между частицами достигает толщины 10—5000 Å.

Биполярная коацервация, как и слипание двух поверхностей, может происходить только в слабых растворах электролитов при наличии диффузного двойного слоя.

Нейтральные соли (как и в наших опытах) значительно ослабляют коацервацию уже при концентрации 10^{-2} N (KCl) и совершенно прекращают ее при более высоких концентрациях.

Лангмюр [9] объясняет устойчивость биполярного коацервата тем, что, помимо электростатических сил притяжения, между противоположно заряженными мицеллами существуют силы отталкивания, вызываемые гидратацией мицелл. При увеличении заряда последних электрическое поле у их поверхности усиливается и между ними втягивается все более толстый слой молекул воды.

Представляется вероятным, что наблюдавшееся Кольтгофом и нами явление прилипания стекла ко ртути может рассматриваться, как макроскопическая модель биполярной коацервации.

В заключение считаем своим долгом выразить благодарность чл.-кор. АН СССР Б. В. Дерягину за содействие в проведении опытов по наблюдению кинетики прилипания стекла к ртути.

Выводы

Наблюдена кинетика прилипания и измерен краевой угол при прилипании стекла ко ртути, находящейся в растворе электролите, в зависимости от состава и концентрации раствора, а также от заряда ртути. Найдено, что в растворах Na_2SO_4, H_2SO_4 и $NaOH$ прорыв пленки раствора и прилипание происходит тем скорее и краевой угол тем больше, чем ниже концентрация раствора; прилипание прекращается в нормальных растворах. Наиболее сильное прилипание происходит при потенциалах, соответствующих определенному положительному заряду ртути; прилипание ослабевает как при дальнейшем увеличении положительного заряда, так и его уменьшении и особенно при переходе к отрицательным зарядам. Прилипание происходит лучше в растворах, в которых стекло имеет более высокий отрицательный заряд.

Ионы Cl^-, Br^-, J^- и $N(C_3H_7)_4^+$, адсорбирующиеся на поверхности ртути, затрудняют прилипание; в присутствии $(C_3H_7)_4^+$ максимум прилипания смещается, кроме того, в сторону отрицательных зарядов поверхности ртути. Ион Th^{++++} прекращает прилипание уже при концентрации 10^{-4} N.

На основании сопоставления явлений, происходящих при прилипании стекла ко ртути и пузырьков газа ко ртути, развито представление о значении неустойчивости тонких слоев воды на сложной границе стекло | раствор | ртуть для процесса прилипания и о влиянии на него двойных слоев на поверхности стекла и ртути. Указана аналогия между прилипанием стекла ко ртути в растворах электролитов и биполярной коацервацией.

Институт физической химии
Академии Наук СССР
Москва

Поступила
13. XII. 1946

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, Электрокапиллярные явления и электродные потенциалы, стр. 15, 19, Одесса, 1919.
2. Kolthoff a. Kahan, J. Am. Chem. Soc. **64**, 2553, 1942.
3. Müller, J. Am. Chem. Soc. **66**, 1019, 1944.
4. А. Фрумкин, А. Городецкая, Б. Кабанов, Н. Некрасов, Журн. физ. хим. **3**, 351, 1932; А. Фрумкин, А. Городецкая, Журн. физ. хим. **12**, 511, 1938; Б. Кабанов и Н. Иванищенко, Изв. АН СССР, 755, 1936; Е. Чернева и А. Городецкая, Журн. физ. хим. **13**, 1117, 1939.
5. Н. Бах и А. Гильман, Журн. физ. хим. **12**, 161, 1938.
6. М. Ворсина и А. Фрумкин, Докл. АН СССР **24**, 918, 1939.
7. А. Фрумкин, Журн. физ. хим. **12**, 337, 1938; см. также Я. Френкель. Кинетическая теория жидкостей, стр. 305—318, 1945.
8. А. Фрумкин, Сборник трудов Института им. Карпова, № 5, 3, 1926.
9. Bungenberg de Jong, Koll. Zeit. **79**, 223, 334, 1937; **80**, 221, 350, 1937; Langmuir, Journ. Chem. Phys. **6**, 873, 1938.

ДВИЖЕНИЕ ТВЕРДЫХ И ЖИДКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

III. ОБЩАЯ ТЕОРИЯ

В. Левич

В предыдущих работах [1, 2], именуемых в дальнейшем I и II, А. Н. Фрумкиным и автором было рассмотрено движение металлических частиц в растворах электролитов.

В этих статьях основные соотношения были даны частью без вывода, частью были приведены полуколичественные, недостаточно строгие доказательства.

В настоящей статье, являющейся продолжением двух указанных, мы излагаем полную теорию движения металлических частиц в растворах электролитов.

В следующей, четвертой части работы А. Фрумкиным и автором на основе развитых соображений будет предложена теория полярографических максимумов.

§ 1. Движение жидких металлических капель в электрическом поле

Рассмотрим прежде всего движение металлической частицы в растворе под действием приложенного электрического поля. По сравнению с электропроводностью раствора электропроводность металлической частицы можно считать бесконечно большой.

Будем предполагать, что радиус частицы велик по сравнению с эффективной толщиной двойного слоя. Кроме того, мы будем сперва считать частицу идеально поляризуемой. Последнее означает, что в данном растворе на поверхности частицы не может происходить разряд или образование ионов, так что ток через нее проходить не может.

Потенциал электрического поля φ в растворе описывается уравнением Пуассона

$$\Delta\varphi = -\frac{4\pi\rho}{k},$$

где ρ — объемная плотность заряда; k — диэлектрическая постоянная среды.

Вдали от частицы потенциал φ совпадает с потенциалом приложенного внешнего поля $\vec{E}$; на самой поверхности металлической частицы он имеет постоянное значение, которое мы в дальнейшем выберем за нуль потенциала.

Если направление внешнего поля считать положительным направлением оси x, то на бесконечности потенциал

$$\varphi \to Er\cos\theta; \tag{1}$$

а поверхности частицы, при $r=a$,

$$\varphi = 0.$$

Введем сферические координаты с началом в центре частицы.

Весь раствор, окружающий частицу, можно разбить на две области: область двойного слоя, в которой плотность заряда отлична от нуля, и область электронейтрального раствора.

Если d — эффективная толщина двойного слоя, то в первой области $r<a+d$, во второй $r>a+d$. При этом мы ограничимся случаем $a \gg d$.

Распределение поля во внутренней области, как это видно из простых соображений, связанных с уравнением непрерывности для тока (см., например, I), не нарушается током и остается равновесным (если только $a \gg d$).

Для нахождения распределения потенциала в растворе вблизи частицы (во внешней области) необходимо принять определенную модель двойного слоя. В работе I было найдено распределение поля в двух случаях — диффузного и Гельмгольца двойного слоя. Там же было показано, что результат одинаков для обеих моделей.

Оказывается, что полная сила, действующая на единицу площади двойного слоя со стороны внешнего поля, равна

$$\vec{F} = \varepsilon (\operatorname{grad} \varphi)_{a+d},$$

где ε — заряд единицы поверхности подвижной части двойного слоя; значение градиента берется на внешней (обращенной к раствору) границе двойного слоя.

В наиболее интересном случае жидких металлических частиц (ртутных капель) выражение для пондеромоторной силы может быть получено в общем виде, без рассмотрения конкретной модели двойного слоя.

В этом случае пондеромоторные силы могут быть выражены через пограничное натяжение σ на границе ртуть | раствор.

Как известно, в этом случае пограничное натяжение связано со скачком потенциала на границе ртуть | раствор ($\Delta\varphi$) и поверхностным зарядом ε соотношением Липмана — Гельмгольца

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \Delta\varphi} = -\varepsilon.$$

Если скачок потенциала $\Delta\varphi$ является переменным от точки к точке на поверхности частицы, то поверхностное натяжение в любой точке на ее поверхности, характеризуемой углом θ, может быть представлено в виде

$$\sigma(\theta) = \sigma_{\frac{\pi}{2}} + \int_{\frac{\pi}{2}}^{\theta} \frac{\partial \sigma}{\partial \Delta\varphi} \frac{\partial \Delta\varphi}{\partial \theta} d\theta = \sigma_{\frac{\pi}{2}} - \int_{\frac{\pi}{2}}^{\theta} \varepsilon \frac{\partial \Delta\varphi}{\partial \theta} d\theta,$$

где $\sigma_{\frac{\pi}{2}}$ — пограничное натяжение на экваторе капли.

В дальнейшем мы будем считать, что приложенное поле достаточно слабо, так что всеми квадратными величинами можно пренебречь. Очевидно, что под ε нужно будет понимать плотность поверхностного заряда капли в отсутствии поля, которая не зависит от угла θ и может быть вынесена на знак интеграла. Таким образом

$$\sigma = \sigma_{\frac{\pi}{2}} - \varepsilon \int_{\frac{\pi}{2}}^{\theta} \frac{\partial \Delta\varphi}{\partial \theta} d\theta = \sigma_{\frac{\pi}{2}} - \varepsilon \Delta\varphi. \tag{2}$$

Наличие переменного пограничного натяжения приведет к появлению нормального p^{σ}_{rr} и касательного $p^{\sigma}_{r\theta}$ напряжений, действующих на границу раздела металл | раствор:

$$p^{\sigma}_{rr} = \frac{2\sigma}{a} = \frac{2\sigma_{\frac{\pi}{2}}}{2} - \frac{2\varepsilon\Delta\varphi}{a}, \tag{3}$$

$$p^{\sigma}_{r\theta} = -\operatorname{grad} \sigma = \varepsilon \operatorname{grad}_{\theta} \Delta\varphi = \frac{\varepsilon}{a} \frac{\partial \Delta\varphi}{\partial \theta}. \tag{4}$$

Поскольку к жидкой границе приложены отличные от нуля напряжения, жидкость не может оставаться в покое и придет в движение так, чтобы вязкие напряжения смогли бы компенсировать напряжения, действующие на границу раздела.

Для определения этого движения, как видно из (3) и (4), необходимо найти зависимость падения потенциала $\Delta\varphi$ в двойном слое, окружающем частицу, от полярного угла θ. Поскольку значение потенциала в металле принято нами за нуль потенциала, для этого нужно знать распределение потенциала на внешней, обращенной к раствору границе двойного слоя.

Последнее может быть найдено из решения уравнения для потенциала вне двойного слоя, в нейтральном растворе:

$$\Delta\varphi = 0, \tag{5}$$

с соответствующими граничными условиями.

Это обстоятельство и позволяет нам обойтись без рассмотрения конкретных моделей двойного слоя.

Граничным условием на бесконечности служит требование, чтобы потенциал совпадал с потенциалом приложенного внешнего поля, т. е. условие (1). Чтобы формулировать граничное условие на границе электронейтральный раствор | двойной слой, необходимо учесть движение раствора и связанный с ним перенос ионов конвекцией.

Если под действием приложенного поля жидкость вокруг частицы приходит в движение со скоростью $\vec{V}$, то движение жидкости, касательное к поверхности частицы, приведет к появлению конвективного тока ионов.

Пусть ε — заряд единицы поверхности подвижной части двойного слоя. Мы будем предполагать, что в случае жидких металлических частиц весь двойной слой обладает подвижностью, так что ε представляет полный заряд единицы поверхности $\left(\varepsilon = \int\limits_0^\infty \rho(r)\,dr\right)$. Пусть, далее, V_θ — тангенциальная слагающая скорости жидкости в подвижной части двойного слоя (точнее, на границе раздела обеих жидкостей). Тогда вдоль поверхности частицы будет протекать поверхностный конвективный ток, плотность которого равна $j_S = \varepsilon V_\theta$.

Тангенциальная скорость изменяется, вообще говоря, от точки к точке вдоль поверхности частицы. Поэтому поверхностная дивергенция конвективного тока будет отлична от нуля; $\operatorname{div}_S \varepsilon \vec{V} \neq 0$.

Иными словами, конвективный перенос ионов текущей жидкости приводит к тому, что в одних местах поверхности они должны покидать двойной слой и переходить в область электронейтрального раствора, в других местах — входить в двойной слой извне (в силу предположения об идеальной поляризуемости частицы разряжаться на частице они не могут).

Закон сохранения заряда требует, чтобы на границе двойного слоя и электронейтрального раствора было выполнено условие

$$-\varkappa \frac{\partial\varphi}{\partial r} = -\operatorname{div}_S \varepsilon \vec{V}, \tag{6}$$

которое и является нужным граничным условием.

Из граничного условия (6) видно, что для решения электрической задачи нужно знать решение гидродинамической задачи, так что гидродинамическая и электрическая задачи оказываются неразделимыми.

Несмотря на то, что задачи такого типа обычно не допускают точных решений, в данном случае высокая геометрическая симметрия (сферическая капля и однородное внешнее поле) позволяет, при известных допущениях, дать точное решение.

При формулировке гидродинамических уравнений мы будем предполагать, что движение частицы происходит при малых значениях числа

Рейнольдса $\mathrm{Re} = \frac{Ua}{\nu}$, где U—скорость и ν—кинематическая вязкость раствора.

Тогда движение раствора и капли будет описываться уравнениями вязкого течения несжимаемой жидкости — уравнениями Навье — Стокса для внешней (раствора) и внутренней (ртути) жидкости [3]:

$$\left.\begin{aligned} &\operatorname{grad} p = \mu\, \Delta \vec{V}, \\ &\operatorname{div} \vec{V} = 0; \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

$$\left.\begin{aligned} &\operatorname{grad} p' = \mu'\, \Delta \vec{V}', \\ &\operatorname{div} \vec{V}' = 0, \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

где $\vec{V}$—скорость, p—давление и μ—вязкость жидкости; штрихованные величины относятся к внутренней жидкости.

В дальнейшем удобно пользоваться системой координат, связанной с каплей. В этой системе капля покоится, а жидкость движется по отношению к капле со скоростью, равной по величине, но обратной по направлению по отношению к движению самой капли.

Учитывая симметрию нашей задачи, удобно пользоваться сферическими координатами.

В этих координатах уравнения Навье — Стокса запишутся в виде

$$\frac{1}{r}\frac{\partial p}{\partial r} = \mu\left(\frac{\partial^2 V_r}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 V_r}{\partial \theta^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial V_r}{\partial r} + \frac{\operatorname{ctg}\theta}{r^2}\frac{\partial V_r}{\partial \theta} - \right.$$
$$\left. - \frac{2}{r^2}\frac{\partial V_\theta}{\partial \theta} - \frac{2V_r}{r} - \frac{2\operatorname{ctg}\theta}{r^2} V_\theta\right),$$

$$\frac{\partial V_r}{\partial r} + \frac{1}{r}\frac{\partial V_\theta}{\partial \theta} + \frac{2V_r}{r} + \operatorname{ctg}\theta\frac{V_\theta}{r} = 0,$$

где V_r и V_θ—радиальная и тангенциальная компоненты скорости.

Аналогичные уравнения могут быть написаны и для внутренней жидкости.

В силу сферической симметрии задачи компонента скорости V_φ, очевидно, равна нулю.

Для решения уравнений движения необходимо еще задать систему граничных условий.

Граничное условие на бесконечности, очевидно, таково:

$$\text{при } r \to \infty \quad \begin{cases} V_r = -U\cos\theta, \\ V_\theta = U\sin\theta, \end{cases} \tag{9}$$

где U — скорость движения жидкости на бесконечности ($-U$ представляет скорость движения капли по отношению к раствору).

В центре капли (начало координат) скорость внутренней жидкости должна оставаться конечной.

Далее, на поверхности капли должны обращаться в нуль нормальные компоненты скоростей внешней и внутренней жидкости, т. е.

$$\text{при } r = a \quad \begin{cases} V_r = 0, \\ V'_r = 0, \end{cases} \tag{10}$$

а касательная слагающая скорости обеих жидкостей должна оставаться непрерывной:

$$V_\theta = V'_\theta \text{ при } r = a, \tag{11}$$

так как в вязких жидкостях существует полное взаимное увеличение соприкасающихся жидкостей.

Наконец, на поверхности раздела обеих жидкостей должно быть выполнено условие непрерывности нормальных и тангенциальных слагающих тензора напряжений [4]. Если p^0_{rr} и $p^0_{r\theta}$ — нормальная и тангенциальная слагающие тензора вязких напряжений, то на границе раздела должно выполняться условие:

$$\text{при } r=a \begin{cases} p^0_{rr} + p^\sigma_{rr} = p'^0_{rr}, & (12) \\ p^0_{r\theta} + p^\sigma_{r\theta} = p'_{r\theta}. & (13) \end{cases}$$

Для решения совокупности гидродинамики и электростатики, с указанными граничными условиями, заметим, что вдали от частицы электрическое поле и скорость течения жидкости должны быть параллельно оси x, т. е. должны быть выполнены условия (1) и (9).

Предположим, что и вблизи капли потенциал поля будет зависеть от внешнего поля и угла аналогичным образом, т. е. положим при $r \sim a$

$$\varphi = \alpha E r \cos\theta, \tag{14}$$

где α — неизвестная пока постоянная, значение которой будет найдено из дальнейшего решения.

Предположим также, что капля при движении не теряет своей сферической симметрии, так что выражения для радиальной и тангенциальной компонент скорости и давления, удовлетворяющие уравнению (7) и условию на бесконечности (9), могут быть написаны в виде первых гармоник в разложении по шаровым функциям [3]:

$$V_r = \left(\frac{b_1}{\mu r} + \frac{b_2}{r^3} + b_3\right)\cos\theta, \tag{15$_1$}$$

$$V_\theta = \left(-\frac{b_1}{2\mu r} - b_3 + \frac{b_2}{2r^3}\right)\sin\theta, \tag{15$_2$}$$

$$p = b_0 + \frac{b_1}{r^2}\cos\theta, \tag{15$_3$}$$

где b_0, b_1, b_2 и b_3 — неизвестные постоянные.

Аналогично, для внутренней жидкости решение уравнений гидродинамики, остающееся конечным в центре капли, будет иметь вид

$$V'_r = \left(\frac{a_1 r^2}{10\mu'} + a_3\right)\cos\theta, \tag{16$_1$}$$

$$V'_\theta = \left(-\frac{a_1 r^2}{5\mu'} - a_2\right)\sin\theta, \tag{16$_2$}$$

$$p' = a_0 + a_1 r\cos\theta, \tag{16}$$

где a_0, a_1 и a_3 — неизвестные постоянные.

Покажем, что при соответствующем выборе постоянных будут удовлетворены все граничные условия электрической и гидродинамической задач и таким образом будет найдено полное решение; этим и будут оправданы сделанные предположения.

Для этого напишем прежде всего выражение для тангенциальной компоненты скорости на поверхности капли:

$$(V_\theta)_{r=a} = V_0 \sin\theta, \tag{17}$$

где V_0 — новая неизвестная постоянная, подлежащая определению.

Тогда для поверхностной дивергенции скорости, входящей в граничное условие (6), имеем

$$\operatorname{div}_S \varepsilon\vec{V} = \frac{\varepsilon}{a\sin\theta}\left(\frac{\partial}{\partial\theta}(V_\theta \sin\theta)\right)_{r=a} = \frac{2\varepsilon V_0 \cos\theta}{a}.$$

Подставляя это значение $\operatorname{div}_s \varepsilon\vec{V}$ в (6), получаем

$$\varkappa\left(\frac{\partial\varphi}{\partial r}\right)_{r=a} = \frac{2\varepsilon V_0 \cos\theta}{a}. \tag{18}$$

При этом мы считаем ε постоянным вдоль поверхности и значение $\frac{\partial\varphi}{\partial r}$ берется при $r=a$, а не при $r=a+\alpha$. Первое следует из предположения о малости всех возмущений, второе — из неравенства.

Решением уравнения (5) для потенциала, удовлетворяющим граничному условию (18), служит:

$$\varphi = \left[r + \left(\frac{1}{2} - \frac{V_0\varepsilon}{\varkappa E a}\right)\frac{a^3}{r^2}\right] E\cos\theta. \tag{19}$$

Таким образом, значение постоянной α в (14) оказывается равным $\left(\frac{3}{2} - \frac{\varepsilon V_0}{\varkappa E a}\right)$.

Зная распределение потенциала, можно написать

$$\Delta\varphi = \varphi_{\text{металл}} - \varphi_{r=a} = -\varphi_{r=a} = -\left(\frac{3}{r} - \frac{V_0\varepsilon}{\varkappa E a}\right) E r\cos\theta,$$

и, следовательно, в силу (3) и (4),

$$p^\sigma_{rr} = \frac{\frac{2\sigma_\pi}{2}}{a} - 2\varepsilon\left(\frac{3}{r} - \frac{V_0\varepsilon}{\varkappa E a}\right) E\cos\theta,$$

$$p^\sigma_{r\theta} = \left(\frac{3}{r} - \frac{V_0\varepsilon}{\varkappa E a}\right)\varepsilon E\sin\theta.$$

Зная распределение напряжений на поверхности капли, можно перейти к определению постоянных с помощью граничных условий гидродинамической задачи.

Для этой цели выпишем прежде всего выражения для радиальной p^0_{rr} и тангенциальной $p^0_{r\theta}$ компонент тензора вязких напряжений. Как известно,

$$p^0_{rr} = -p + 2\mu\left(\frac{\partial V_r}{\partial r}\right) = -b_0 - \left(\frac{3b_1}{r^2} + \frac{6\mu b_2}{r^4}\right)\cos\theta,$$

$$p^0_{r\theta} = \mu\left(\frac{\partial V_\theta}{\partial r} + \frac{1}{2}\frac{\partial V_r}{\partial\theta} - \frac{V_\theta}{r}\right) = -\frac{3\mu b_2}{r^4}\sin\theta,$$

и, аналогично, для внутренней жидкости:

$$p^{0\prime}_{rr} = -a_0 - \frac{3}{5}a_1 r\cos\theta,$$

$$p^{0\prime}_{r\theta} = -\frac{3a_1 r}{10}\sin\theta.$$

Эти выражения следует подставить в граничные условия (12) и (13), которые приобретут вид:

$$-\left(\frac{3b_1}{a^3} + \frac{6\mu b_2}{a^4}\right) + 2\varepsilon E\left(\frac{3}{2} - \frac{V_0\varepsilon}{\varkappa E a}\right) = -\frac{3}{5}a_1 a - a_0 + b_0 - \frac{\frac{2\sigma_\pi}{2}}{a},$$

$$-\frac{3\mu b_2}{a^4} + \varepsilon E\left(\frac{3}{2} - \frac{V_0\varepsilon}{\varkappa E a}\right) = -\frac{3a_1 a}{10}.$$

Далее, граничные условия (10) и (11), после подстановки в них значений скоростей из (15_1)—(15_3) и (16_1)—(16_3), приводят нас к уравнениям

$$\left(\frac{b_1}{\mu a}+\frac{b_2}{a^3}-U\right)=0\,,\quad \left(\frac{a_1a^2}{10\mu'}+a_2\right)=0,$$

$$\left(\frac{b_2}{2a^3}+U-\frac{b_2}{2\mu a}\right)=V_0,\quad \left(-\frac{a_1a^2}{5\mu'}-a_2\right)=V_0.$$

Наконец, из условия (9) находим, что

$$b_3=-U.$$

Из этой системы уравнений могут быть найдены неизвестные величины: b_1, b_2, a_1, a_2, V_0, U. Постоянные a_0, b_0 не могут быть определены в отдельности, но они не имеют никакого значения, поскольку все давления определены лишь с точностью до аддитивной постоянной.

Элементарные преобразования приводят к следующим значениям этих постоянных:

$$b_1=0,\quad \frac{b_2}{a^2}=U,$$

$$\frac{a_1a^2}{10\mu'}=-\frac{3}{2}U,\quad a_2=\frac{3U}{2},$$

$$V_0=\frac{3}{2}U\,; \tag{20}$$

наконец,

$$U=\frac{\varepsilon Ea}{2\mu+3\mu'+\dfrac{\varepsilon^2}{\varkappa}}\,. \tag{21}$$

Таким образом, распределение скоростей текущей жидкости имеет вид (в системе координат, связанной с каплей)

$$V_r=U\left(\frac{a^3}{r^3}-1\right)\cos\theta,$$

$$V_\theta=U\left(\frac{a^3}{2r^3}+1\right)\sin\theta,$$

$$V'_r=\frac{3}{2}U\left(1-\frac{r^2}{a^2}\right)\cos\theta,$$

$$V'_\theta=\frac{3}{2}U\left(\frac{2r^2}{a^2}-1\right)\sin\theta.$$

Распределение потенциала дается соотношением

$$\varphi=E\left[r+\left(\frac{1}{2}-\frac{3}{2}\frac{\varepsilon U}{\varkappa E}\right)\frac{a^3}{r^2}\right]\cos\theta.$$

Скорость движения частицы в электрическом поле определяется, очевидно, формулой (21).

В работе I мы подробно обсудили как самую формулу (21), так и все основные следствия из нее.

§ 2. Неидеально-поляризуемая частица

В предыдущем параграфе мы предполагали частицу идеально поляризуемой. В ряде случаев, однако, необходимо учитывать влияние тока, могущего проходить через каплю, на ее движение. В случае такой неидеаль-

но поляризуемой капли баланс количества электричества на границе двойной слой | электронейтральный раствор должен быть записан в виде

$$\varkappa\left(\frac{\partial\varphi}{\partial r}\right)=2\varepsilon V_0\cos\theta+i, \tag{22}$$

где i — плотность тока, текущего через поверхность капли.

Мы будем считать, однако, последний ток достаточно слабым для того, чтобы можно было пренебречь нарушением равновесия в двойном слое.

Связь между i и скачком потенциала между металлом и раствором φ зависит от природы поляризуемой частицы.

В простейшем случае химической поляризации (затрудненного разряда ионов или какого-либо другого этапа электрохимической реакции на поверхности частицы) при слабых токах эта связь всегда может быть представлена линейным законом

$$i=k\varphi,$$

где k можно назвать проводимостью границы металл | раствор, а $w=\frac{1}{k}$ — ее сопротивлением.

В этом случае условие (22) перепишется в виде

$$\varkappa\frac{\partial\varphi}{\partial r}=2\varepsilon V_0\cos\theta+\frac{\varphi}{w}.$$

Решение уравнения (5) для потенциала, удовлетворяющее граничным условиям (1) и (22), может быть написано в виде

$$\varphi=E\left(r+\frac{\left(\frac{1}{2}-\frac{\varepsilon V_0}{\varkappa Ea}-\frac{a}{2w\varkappa}\right)}{1+\frac{a}{2w\varkappa}}\frac{a^3}{r^2}\right)\cos\theta.$$

Таким образом, в случае неидеально поляризуемой частицы величина α в соотношении (14) равна

$$\alpha=\frac{3}{2}-\frac{V_0\varepsilon}{\varkappa Ea}-\frac{a}{2w\varkappa}.$$

Повторяя вычисления, аналогичные предыдущим, находим для скорости капли следующее выражение:

$$U=\frac{\varepsilon Ea}{(2\mu+3\mu')\left(1+\frac{a}{2w\varkappa}\right)+\frac{\varepsilon^2}{\varkappa}}. \tag{23}$$

Как и следовало ожидать, конечная проводимость границы металл | раствор приводит к уменьшению скорости движения частицы (по сравнению с идеально поляризуемой).

Если связь между i и φ определяется законами концентрационной поляризации (как это имеет место при движении капли в растворе, содержащем ртутные соли), нахождение скорости становится весьма затруднительным, так как при этом i оказывается сложной функцией угла θ.

При этом нельзя искать решение в виде первой гармоники шаровых функций и нельзя более утверждать, что форма капли остается сферической.

Качественно, однако, можно и в этом случае пользоваться формулой (22), подставляя вместо i величину предельного тока, текущего на поверхности капли

$$i_{\text{пред.}}=\frac{Dc}{\delta},$$

где c — концентрация раствора, δ — толщина эффективного диффузионного слоя, D — коэффициент диффузии.

Как было показано нами в другой работе [5], толщина диффузионного слоя на поверхности капли по порядку величины равна $\delta \sim \left(\frac{Da}{U}\right)^{1/2}$.

В следующей, четвертой, части нашей работы мы подробно разберем случай неидеально поляризуемой капли и, в частности, остановимся на вопросе о влиянии зависимости δ от угла θ на движение капли в связи с проблемой так называемых полярографических максимумов на кривой ток — напряжение, наблюдающихся при работе полярографа.

§ 3. Катафорез с учетом конвективной электропроводности

В работе I нами было указано, что при рассмотрении вопроса о катафорезе изолирующих или металлических твердых частиц необходимо учитывать влияние конвективной электропроводности на скорость движения частицы, которое в случае плохо проводящей среды может оказаться основным механизмом переноса ионов. В этом параграфе мы выведем приведенную в I без доказательства общую формулу для катафоретической скорости частицы, причем будет учтена и конвективная электропроводность.

Мы будем, как это всегда делается в теории катафореза, считать, что часть двойного слоя подвижна и может перемещаться относительно неподвижной, связанной с поверхностью частицы частью двойного слоя, под действием тангенциального электрического поля.

Скорость движения подвижной части двойного слоя под действием тангенциального поля E_{tg} равна, как известно,

$$V_0 = \frac{k\zeta E_{tg}}{4\pi\mu},$$

где k — диэлектрическая постоянная; E_{tg} — тангенциальная слагающая электрического поля; ζ — электрокинетический (дзета-) потенциал, связанный с плотностью заряда подвижной части двойного слоя ε соотношением

$$\zeta = \frac{4\pi\varepsilon d}{k},$$

где d — средняя толщина двойного слоя, так что V_0 может быть представлена в виде

$$V_0 = \frac{\varepsilon E_{tg} d}{\mu}. \tag{24}$$

Поскольку толщина двойного слоя весьма мала по сравнению с радиусом частицы, кривизной поверхности можно пренебречь.

Поэтому скорость катафоретического движения нужно отождествить с скоростью тангенциального движения жидкости у поверхности частицы, введенной нами в формуле (17).

Для нахождения скорости катафоретического движения частицы или, в выбранной нами системе отсчета, скорости движения жидкости на бесконечности по отношению к неподвижной частице мы должны решить гидродинамическую и электрическую задачи, весьма сходные с разсмотренными в § 1 этой работы. Именно, необходимо найти решение уравнений Навье — Стокса (7) для жидкости, окружающей частицы, при следующих граничных условиях:

$$V_\theta = V_0 \sin\theta = \frac{\varepsilon E_{tg} d \sin\theta}{\mu}, \tag{25}$$

$$V_r = 0 \tag{26}$$

поверхности частицы.

На бесконечности (вдали от частицы) скорость удовлетворяет граничным условиям (9), где V означает теперь катафоретическую скорость частицы.

Наконец, полная сила, действующая на поверхность частицы, должна быть равна нулю [6], т. е.

$$\int p_{rx} dS = \int (p_{rr} \cos\theta - p_{r\theta} \sin\theta)\, dS = 0. \tag{27}$$

Потенциал электрического поля в растворе удовлетворяет уравнению Лапласа (5) при граничных условиях (1) и (6).

Выражения для радиальной и тангенциальной слагающих скорости и давления могут быть написаны попрежнему в виде (15_1)—(15_3).

Подставляя эти выражения в граничные условия (25), (26), (9) и (27), после простых преобразований находим

$$U = \frac{2}{3} V_0. \tag{28}$$

Подставляя выражение для V_0 в граничное условие (6), можем написать для потенциала выражение (19).

Поэтому тангенциальная слагающая поля

$$E_{tg} = \left(\frac{3}{2} - \frac{V_0 \varepsilon}{\varkappa E a}\right) E.$$

Подставляя это значение E_{tg} в формулу (24) для V_0, получаем

$$V_0 = \frac{\varepsilon d}{\mu} \left(\frac{3}{2} - \frac{V_0 \varepsilon}{\varkappa E a}\right) E,$$

откуда

$$V_0 = \frac{3}{2} \frac{\varepsilon d E}{\mu} \frac{1}{\left(1 + \frac{\varepsilon^2 d}{\varkappa \mu a}\right)}.$$

Подставляя это выражение для V_0 в (28), находим окончательно общую формулу для скорости катафоретического движения

$$U = \frac{\varepsilon d E}{\mu + \frac{\varepsilon^2}{\varkappa} \frac{d}{a}}. \tag{29}$$

В заключение этого параграфа остановимся вкратце на связи катафореза с электрокинетическим движением, рассмотренным в предыдущих параграфах.

Поскольку скорость электрокинетического движения больше скорости катафореза в отношении a к d, мы систематически пренебрегали последней.

Если, однако, вязкость внутренней жидкости (ртути) неограниченно возрастает, то скорость электрокинетического движения стремится к нулю и это пренебрежение становится незаконным.

Для вывода общей формулы (с учетом катафореза) необходимо было бы учесть различную подвижность разных частей двойного слоя и ввести скольжение внешней части двойного слоя, связанного с раствором, относительно внутренней части, связанной с ртутью, заменив граничное условие (1) условием

$$V_\theta = V'_\theta + \frac{k \xi E_{tg}}{4\pi\mu}.$$

При этом, как ясно из предыдущего, для полной скорости движения мы нашли бы выражение, аддитивно складывающееся из скорости катафоретического и электрокинетического движений.

§ 4. Падение жидких металлических капель в поле тяжести

Рассмотрим теперь теорию падения жидких металлических капель в поле тяжести, обсуждавшуюся уже в работе II.

В этом случае в уравнениях гидродинамики (7) и (8), определяющих движение капли, в правой части нужно приписать вектор $\vec{g}$, равный по абсолютной величине ускорению силы тяжести и направленный вертикально вниз. Выберем в дальнейшем это направление за ось x.

Падение металлических жидких частиц в электролите должно существенно отличаться от падения обычных капель. Действительно, движение жидкости на поверхности раздела ртуть | раствор повлечет за собой увеличение ионов двойного слоя, в результате чего вокруг капли возникнет система конвективных токов. При этом, очевидно, потенциал электрического поля в пространстве, окружающем каплю, будет отличен от нуля даже и в отсутствие внешнего электрического поля.

Для электрического потенциала имеем, очевидно, уравнение

$$\Delta\varphi=0.$$

Граничным условием на поверхности капли попрежнему служит соотношение (6), а на бесконечности потенциал стремится к нулю, поскольку внешнее электрическое поле отсутствует:

$$\varphi\to 0 \text{ при } r\to\infty. \tag{30}$$

Как и в рассмотренной нами ранее задаче о движении ртутной капли в электрическом поле, непостоянство скачка потенциала на границе ртуть | раствор приводит к непостоянству пограничного натяжения, а это, в свою очередь, — к появлению дополнительных (по сравнению с обычной вязкой каплей) натяжений.

Для дальнейших вычислений удобно учесть влияние поля тяжести путем введения дополнительных членов в тензор напряжений так, чтобы полная сила, действующая на каплю, была равна силе тяжести.

Для этого достаточно прибавить к давлению, действующему на поверхности капли со стороны внешней жидкости, величину $(\rho-\rho')\,gR$ (ср. [6]). Тогда граничное условие (12) можно записать в виде

$$p^0_{rr}+(\rho-\rho')\,gR=p^{0'}_{rr}-\frac{2\varepsilon}{a}\int\limits_{\frac{\pi}{2}}^{0}\frac{\partial\varphi}{\partial\theta}\,\partial\theta+\frac{2\sigma\frac{\pi}{2}}{a}. \tag{31}$$

При решении уравнений гидромеханики и потенциала с учетом граничных условий (9)—(11), (13) и (31) предположим, как и раньше, что капля при движении остается сферической, что выполнено при малых числах Рейнольдса.

Тогда общее решение уравнений гидромеханики можно снова написать в виде (15, 1)—(15, 3).

Положив $V\Theta=V_0\sin\theta$ и подставляя это выражение в (9), находим

$$-\varkappa\frac{\partial\varphi}{\partial r}=\frac{2V_0\varepsilon}{a}\cos\theta. \tag{18'}$$

Решение уравнения для потенциала φ, удовлетворяющее граничным условиям (18') и (30), имеет вид

$$\varphi = \frac{\varepsilon V_0 a^2}{\varkappa r^2} \cos\theta. \tag{32}$$

Подставляя это выражение в указанные граничные условия, приходим к совокупности уравнений для определения неизвестных постоянных: b_1, b_2, a_1, a_2 α, U (несущественные постоянные a_0 и b_0 в них опущены):

$$\frac{b_1}{\mu a} + \frac{b_2}{a^3} - U = 0, \quad \frac{b_2}{2\mu a^3} + U - \frac{b_1}{2\mu a} = \alpha,$$

$$-\left(\frac{3b_1}{a^2} + \frac{6\mu b_2}{a^4}\right) - \frac{2\varepsilon^2\alpha}{\varkappa} = -\frac{3}{5} a_1 a - (\rho - \rho') g a,$$

$$-\frac{3\mu b_2}{a^4} - \frac{\varepsilon^2\alpha}{\varkappa} = -\frac{3a_1 a}{10},$$

$$\frac{a_1 a^2}{10\mu'} + a_2 = 0, \quad -\frac{a_1 a^2}{5\mu'} - a_2 = \alpha.$$

После нескольких преобразований получаются следующие выражения для α и U:

$$\left.\begin{aligned} \alpha &= \frac{(\rho - \rho') g a^3}{3\left(2\mu + 3\mu' + \frac{\varepsilon^2}{\varkappa}\right)}, \\ U &= \frac{2(\rho - \rho') g a^2}{3\mu} \frac{\mu + \mu' + \frac{\varepsilon^2}{3\varkappa}}{2\mu + 3\mu' + \frac{\varepsilon^2}{\varkappa}}. \end{aligned}\right\} \tag{33}$$

Из (32) находим при этом для плотности электрического тока на поверхности капли

$$j = -\varkappa\left(\frac{\partial\varphi}{\partial r}\right)_{r=a} = \frac{2}{3} \frac{(\rho - \rho') g a \varepsilon}{\left(2\mu + 3\mu' + \frac{\varepsilon^2}{\varkappa}\right)} \cos\theta.$$

Выражение для остальных постоянных мы для краткости не приводим. В работе II дано подробное обсуждение полученного результата и границ его применимости, а также изображение линий тока и электрического поля в этом случае.

Здесь мы хотели бы только указать на любопытное сходство между выведенным нами выражением для скорости падения капли и соответствующим выражением, полученным Буссинеском [7].

Как известно, для объяснения аномалий в падении жидких частиц, в частности ртутных капель, Буссинеск предложил постулировать существование специфической поверхностной вязкости. Вопрос о существовании особой поверхностной вязкости жидкости неоднократно обсуждался после этого в литературе. Мы имели уже возможность высказать ту точку зрения, что существование значительной поверхностной вязкости у чистой жидкости мало правдоподобно и может быть принято лишь в крайнем случае.

В этом можно убедиться на примере этой формулы Буссинеска. В работе Буссинеска было найдено следующее выражение для скорости падения капли (в наших обозначениях):

$$U = \frac{2}{3}\,\frac{(\rho-\rho')\,ga^2}{\mu}\,\frac{\mu+\mu'+\dfrac{2e}{3a}}{2\mu+3\mu'+\dfrac{2e}{a}}, \tag{34}$$

где e — специфическая поверхностная вязкость.

Величина поверхностной вязкости по Буссинеску имеет следующий смысл: она является коэффициентом в соотношении

$$\Delta\sigma = e\,\mathrm{div}_S\vec{V}, \tag{35}$$

где $\mathrm{div}\,\vec{V}$ — скорость деформации поверхности; $\Delta\sigma$ — изменение поверхностного натяжения.

В работе Буссинеска имеется численная ошибка, в коэффициентах в формуле для U. В формуле (34) вместо x стоит величина $\frac{e}{2}$, что не согласуется с формулой, аналогичной нашей формуле (35), где стоит величина c.

Сопоставляя формулу (34) с полученным нами выражением для скорости падения (33), мы видим, что роль величины $\frac{e}{2a}$ играет у нас $\frac{\varepsilon^2}{\varkappa}$.

С помощью формул (35), (18') и (32) находим

$$\frac{\partial\Delta\sigma}{\partial\left(\mathrm{div}_S\vec{V}\right)} = \frac{\partial\Delta\sigma}{\partial\varphi}\,\frac{1}{\left(\dfrac{\partial\,\mathrm{div}_S\vec{V}}{\partial\varphi}\right)} = -\varepsilon\,\frac{1}{\left(\dfrac{\partial\,\mathrm{div}_S\vec{V}}{\partial\varphi}\right)_{r=a}} = \frac{\varepsilon^2 a}{2\varkappa}.$$

Таким образом, формально величина $\frac{\varepsilon^2 a}{2\varkappa}$, действительно, имеет смысл «поверхностной вязкости по Буссинеску».

Однако формальная трактовка Буссинеска дополнительных напряжений на поверхности капли, как поверхностной вязкости чистой жидкости, не отвечает физическому существу процесса.

В нашем случае эта величина оказывается не только зависящей от объемных свойств жидкости (проводимость $\varkappa$), но и от радиуса a, т. е. вообще не является физической константой.

В заключение я пользуюсь случаем выразить благодарность проф. Л. Ландау за неизменный интерес к моей работе.

Академия Наук СССР
Институт физической химии

Поступила
27. XI. 1946

ЛИТЕРАТУРА

1. Фрумкин и Левич, Журн. физ. хим. **29**, 573, 1945; Acta Physicochimica URSS **20**, 769, 1945.
2. Фрумкин и Левич, Журн. физ. хим. (печ.); Acta Physicochimica URSS **21**, 193, 1946.
3. Кибель, Кочин, Розе, Теоретическая гидромеханика, т. II, М. — Л., 1941; H. Zamb, Hydrodynamics, Cambridge, 1932.
4. Ландау и Лифшиц, Механика сплошных сред, М. — Л., 1944.
5. Левич, Журн. физ. хим. (печ.).
6. Henry, Proc. Roy. Soc.
7. Boussinesq, C. R. **156**, 983, 1055, 1124, 1913.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ И КОЭФФИЦИЕНТЫ АБСОРБЦИИ ПАЛЬМИТИНОВОЙ КИСЛОТЫ

М. С. Арефьев, Б. А. Агранат и А. П. Керман

На установке, построенной на основе метода Друде—Кулиджа, видоизмененного Г. В. Потапенко, на волне длиной около 2,5 м измерены диэлектрические коэффициенты и коэффициенты абсорбции пальмитиновой кислоты при нескольких температурах. Для интерпретации полученных результатов измерений были применены уравнения Ван Аркеля и Снэка, Я. К. Сыркина, а также формулы Дебая, Онзагера и Кирквуда.

В работе Н. Н. Степаненко и Т. П. Новиковой [1] были приведены диэлектрические коэффициенты и коэффициенты абсорбции стеариновой, олеиновой и линолевой кислот и их триглицеридов, определенные на волне 3,44 м. В настоящей работе приведены диэлектрические коэффициенты и коэффициенты абсорбции пальмитиновой кислоты, которая в отношении электрических свойств еще чрезвычайно мало исследована. Дипольные моменты пальмитиновой кислоты были определены Смайсом [2] и Степаненко и Агранатом [3].

Методика измерений

Диэлектрические коэффициенты и коэффициенты абсорбции пальмитиновой кислоты были измерены по методу Друде—Кулиджа при помощи установки, описанной в литературе [4, 5, 6], на волне 2,54 м при нескольких температурах. Сосудик из тонкого стекла, в котором помещалась испытуемая кислота, имел строго шарообразную форму; круглые платиновые электроды диаметром 0,5 см каждый были расположены на расстоянии 0,3 см друг от друга. Длина подвесов была около 0,6 см. Сосудик подвешивался на расстоянии 60 см от неподвижного моста. Температуры тщательно определялись во время измерения диэлектрических коэффициентов и коэффициентов абсорбции при помощи термопары с точностью до 0,3° С. Температура непрерывно поддерживалась путем направления струи горячего воздуха в промежутки между передвижениями диска, укрепленного на суппорте.

За температуру, при которой производилось одно измерение, принималась средняя между температурами в начале и в конце измерения. ε и K вычислялись по формулам Кулиджа, видоизмененным Потапенко [6].

Пальмитиновая кислота фирмы „Кальбаум", химически чистая, имела следующие константы: плотность 0,853 г см³ при 62,5° С, $n_D^{80} = 1,4259$, температура плавления 62,5° С, диэлектрический коэффициент $\varepsilon = 2,402$, коэффициент абсорбции $K = 0,015$ при 75°С на волне 2,54 м.

Результаты измерений

Результаты измерений приведены в табл. 1, где ε' — действительная часть комплексного диэлектрического коэффициента, κ — коэффициент абсорбции, P — полная поляризация, P_μ^I — ее ориентационная часть. Атомная поляризация нами не учитывалась. В последнем столбце приведены значения P_μ^{II} — ориентационной поляризации, вычисленной на основании дипольного момента, определенного из растворов в диоксане [3].

Таблица 1

t, °C	ε'	$\varkappa$	P	P_μ^{I}	P_μ^{II}
19	2,254	0,027	84,7	8,2	64,7
30	2,266	0,049	85,9	9,5	62,4
40	2,305	0,055	88,3	11,9	60,4
63	2,395	0,033	93,6	17,2	56,3
75	2,402	0,015	94,7	18,3	54,3

На рис. 1 представлена графически зависимость ε' и $n\varkappa$ пальмитиновой кислоты от температуры. Молекулярная поляризация ее вычислялась по формуле

$$P=\frac{\varepsilon'-1}{\varepsilon'+2}\cdot\frac{M}{d}.$$

P_μ^{I} вычислялась из наблюденных значений ε' путем отнятия от полной поляризации электронной поляризации, которая принималась равной мо-

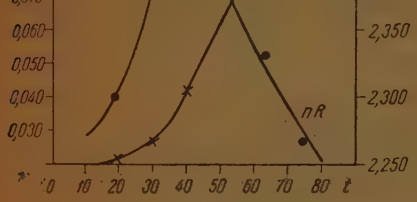


Рис. 1

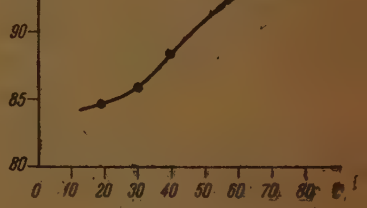


Рис. 2

лекулярной рефракции $\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{M}{d}$, а P_μ^{II} — по формуле: $P_\mu^{II}=\frac{4}{3}\pi N\frac{\mu^2}{3KT}$, где μ было принято равным 1,75 D, согласно определениям из растворов в диоксане [3]. Молекулярная рефракция была принята равной 76,4 см³, как у Смайса [2].

Обсуждение полученных результатов

Подобно жирным кислотам с 18 углеродными атомами, диэлектрические коэффициенты пальмитиновой кислоты уменьшаются постепенно от величин, соответствующих жидкости, до величин, соответствующих твердому веществу. Ход поляризации P_μ^{I} и P_μ^{II} пальмитиновой кислоты совершенно различен. Поляризация, вычисленная из дипольного момента, с повышением температуры уменьшается, как это и должно быть согласно теории; поляризация же, вычисленная из полученных из опытов значений ε', с повышением тепературы увеличивается, что может стоять в связи с изменением времени релаксации, а также уменьшением ассоциации с повышением температуры. Ход полной поляризации пальмитиновой кислоты в зависимости от температуры показан на рис. 2.

Воспользовавшись уравнением ван Аркеля и Снэка [7]

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}=\frac{4}{3}\pi N\left(\alpha+\frac{\mu^2}{3kT+C_1N\mu^2}\right),$$

мы можем из него вычислить C_1, приняв во внимание найденное из опыт в значение ε' при различных температурах. Изменение C_1, вычисленного из уравнения ван Аркеля и Снэка, в зависимости от температуры для пальмитиновой кислоты показано на рис. 3 (значения μ взяты те, которые получены из диоксановых растворов). Было показано [8, 9], что константа C_1 одной полярной жидкости мало отличается от этой константы для другой жидкости и только слегка зависит от температуры.

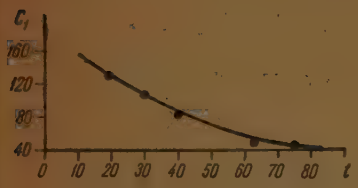


Рис. 3

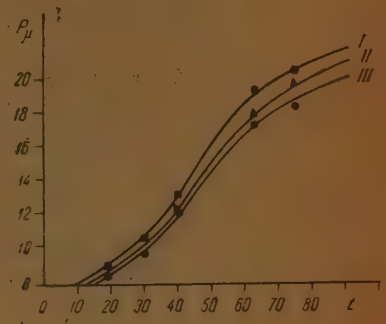


Рис. 4

Как видно из рис. 3, экспериментальные значения C_1 заметно уменьшаются при повышении температуры, стремясь приблизиться к теоретическим, вычисленным по формуле Ботчера [8], что можно рассматривать в связи с уменьшением ассоциации пальмитиновой кислоты при увеличении температуры.

На рис. 4 показан ход ориентационной поляризации пальмитиновой кислоты, вычисленной по формулам Дебая [10] (*III*), Онзагера [11] (*II*) и Сыркина [12] (*I*). Мы видим, что все эти теории дают примерно одинаковые результаты для жидкостей ассоциированных. Между тем формула

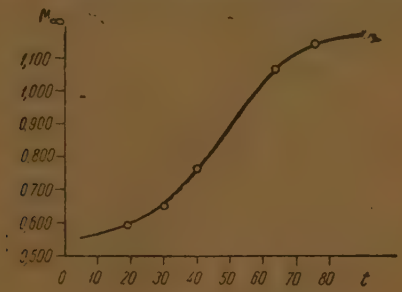


Рис. 5

Сыркина для тристеарина дает правильное значение дипольного момента в интервале температур 50—65° С, т. е. там, где тристеарин не ассоциирован. Поляризация тристеарина, вычисленная по формуле Сыркина (а также и Онзагера), с увеличением температуры в указанном интервале температур не увеличивается, как это имеет место для пальмитиновой кислоты, а уменьшается [1]. Несовпадение теории с опытом для пальмитиновой кислоты становится понятным, если принять во внимание, что указанные выше теории совершенно не учитывают явлений ассоциации в смысле образования димерных молекул. Взаимодействие молекул друг с другом сводится в этих теориях к связям не-химического типа и относится к водородным связям, обусловливающим димеризацию, примерно так же, как ван-дер-ваальсовы силы относятся к химическим (валентным) силам.

Наконец, если воспользоваться теорией Кирквуда [13] и рассматривать M_∞ в формуле

$$\frac{\varepsilon-1}{3}\cdot\frac{2\varepsilon+1}{3\varepsilon}=\frac{4}{3}\pi N'\left(\alpha+\frac{\mu M_\infty}{3kT}\right)$$

как некоторый параметр, определяемый из опыта и характеризующий междумолекулярное взаимодействие в жидкости [14], мы можем найти значение M_∞ при нескольких температурах и сравнить электрический момент ассоциированного молекулярного комплекса ближнего порядка с электрическим моментом изолированной молекулы.

На рис. 5 показана зависимость M_∞ от температуры для пальмитиновой кислоты, что также возможно рассматривать с точки зрения ассоциации молекул пальмитиновой кислоты.

Считаем своим приятным долгом выразить глубокую благодарность проф. Н. Н. Степаненко за ценные советы и указания.

Строительный институт Моссовета
Физическая лаборатория
Москва

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Степаненко и Т. Новикова, Acta Physicochimica URSS, 5, 653, 1945.
2. J. Smyth, J. Chem. Soc., 1567, November 1933.
3. Н. Степаненко, Б. Агранат и Т. Новикова, Acta Physicochimica URSS 6, 923, 1945.
4. Н. Степаненко, ЖЭТФ 14, 163, 1944.
5. М. П. Воларович и Н. Н. Степаненко, Acta Physicochimica URSS 5, 647, 1940.
6. Г. В. Потапенко, Труды Инст. физики МГУ, вып. 6, 1926.
7. A. van Arkel a. Snoek, Phys. Z. 32, 662, 1932.
8. C. Böttcher, Physica 7, 635, 1938
9. N. Wilson, Chem. Rev. 3, 377, 1939.
10. П. Дебай, Полярные молекулы, пер. с нем., 1934.
11. L. Onsager, J. Am. Chem. Soc. 58, 1486, 1936.
12. Я. К. Сыркин, Докл. АН СССР 35, 45—49, 1942.
13. Kirkwood, J. Chem. Phys. 7, 911, 1939.
14. А. И. Ансельм, ЖЭТФ 14, 364, 1944.

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ РАСТВОРОВ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕЙ. II

В. К. Семенченко и Л. П. Шихобалова

Методика эксперимента

Поверхностное натяжение расплавленных солей в интервале температур 900°—1100° С определялось методом ранее описанным [1], с некоторыми изменениями: трубка N (рис. 1) была сделана из платины, что давало возможность производить измерения до 1100°. Способ определения момента соприкосновения капилляра с солью был упрощен. Как и в первом приборе, описанном ранее [1], момент соприкосновения кончика капилляра с расплавом определялся электрическим контактом; в данном приборе термопара служила одновременно для измерения температуры и была одним из электродов; в качестве электрода использовался капилляр (рис. 1). Термопара T монтировалась вместе с прибором, причем ее спай опускался ниже кончика капилляра на 1—2 мм. При помощи микрометрического винта K капилляр R и термопара T одновременно опускались в тигель A с расплавленной солью. При соприкосновении капилляра с расплавом загоралась двухвольтовая лампочка, служившая для сигнализации момента соприкосновения; после этого ток выключался и измерялась температура расплавленной соли термопарой T (Pt-PtIr). Такая конструкция давала возможность довольно просто и точно фиксировать момент соприкосновения. Следующим упрощением являлось устранение баллона, служившего в первом приборе для выравнивания температуры воздуха и расплава и помещенного в печь; это вносило существенные экспериментальные затруднения, так как рабочее пространство печи могло быть сильно уменьшено и равномерность температуры печи могла быть точнее и легче поддерживаема в том случае, если прибор не имел баллона. Поэтому баллон был заменен змеевиком D (рис. 1) и трубка N была удлинена, благодаря чему воздух проходил с такой скоростью, что в трубке N он успевал принять температуру расплава и, следовательно, во время образования пузырька и после не наблюдалось никаких колебаний температуры.

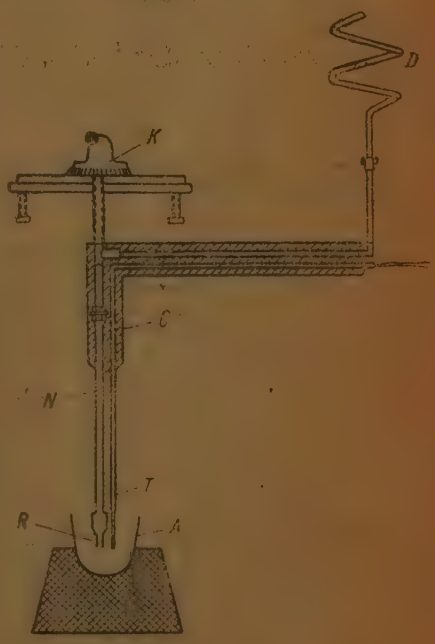


Рис. 1

Средняя ошибка измерений σ, равная 1,5—2%, несколько увеличилась благодаря тому, что радиус капилляра для измерений при высоких температурах был взят больше $r = 0{,}050$ см: измерение диаметра капилляра было произведено с меньшей точностью, чем в первой части работы, из-за отсутствия прибора. Точность измерения диаметра капилляра 0,001 см. Ошибка по определению диаметра капилляра при измерении поверхностного натяжения являлась постоянной и влияла только на абсолютное значение, а не на ход кривой. Оставалась ошибка по определению разности уровней манометрической жидкости и погружения кончика капилляра в расплав. Ошибка на погружение кончика капилляра в случае измерения политерм уничтожалась, так как измерения производились следующим образом. Капилляр погружался в расплав и при погружении производились измерения для всех температур; только по окон-

чании всех измерений капилляр поднимался при помощи микрометрического винта *К*. Следовательно, ошибка в определении σ на политерме равнялась ±1,0 дин/см. Для точек изотерм среднюю ошибку можно считать также равной ±1,0

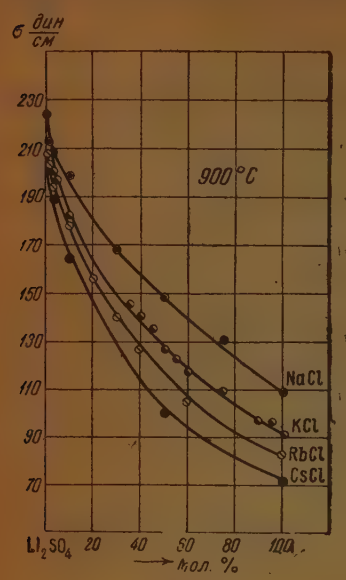


Рис. 2

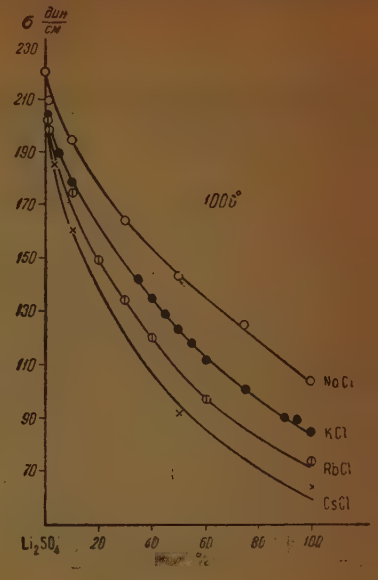


Рис. 3

дин/см, так как последняя ошибка мала в сравнении с отсчетом по манометру и лежит в пределах ошибки отсчета — 0,02 см. Приводим протокол измерений (табл. 1).

Таблица 1

Температура 1075° С, поправка на погружение капилляра, в сантиметрах толуола 0,08; радиус капилляра $r = 0{,}0525$ см

Соль	№ опыта	№ измерений	h см	$h_{ср}$	σ $\frac{дин}{см}$	σ $\frac{дин}{см}$
K_2SO_4	1	1	6,50	6,49	144,4	—
		2	6,48			
		3	6,50			
		4	6,47			
		5	6,50			
K_2SO_4	2	1	6,48	6,47	144,2	144,3
		2	6,47			
		3	6,47			
		4	6,48			
		5	6,48			
K_2SO_4	3	1	6,47	6,47	144,2	—
		2	6,48			
		3	6,48			
		4	6,47			
		5	6,48			

Исследовалось поверхностное натяжение следующих систем: $Li_2SO_4 + NaCl$, $Li_2SO_4 + KCl$, $Li_2SO_4 + RbCl$, $Li_2SO_4 + CsCl$, начиная от 0,25% *М*

до 100% чистого вещества при температурах 900, 950, 1000, 1050, 1100° С, но так как температурные влияния сказывались весьма слабо, то мы считаем нужным привести лишь кривые для температур 900, 1000, 1100° С.

Обсуждение результатов

Полученные нами результаты подтверждают полезность представлений об обобщенном моменте как основной величине, определяющей поведение растворенного вещества в данном растворителе. Кривые рис. 2 показывают увеличение поверхностной активности по мере роста разности обобщенных моментов катионов растворителя Li и растворенных веществ (Na, K, Rb, Cs) при постоянстве анионов (SO_4 и Cl). Изотермы поверхностное натяжение — концентрация нигде не пересекаются, откуда видно, что величина разности обобщенных моментов определяет поведение раствора во всей области концентраций. Изотермы поверхностного натяжения растворов $Li_2SO_4 + MeCl$, где Me = Na, K, Rb, Cs, имеют одну характерную особенность, отличающую их от изотерм диэлектрических и металлических растворов в об-

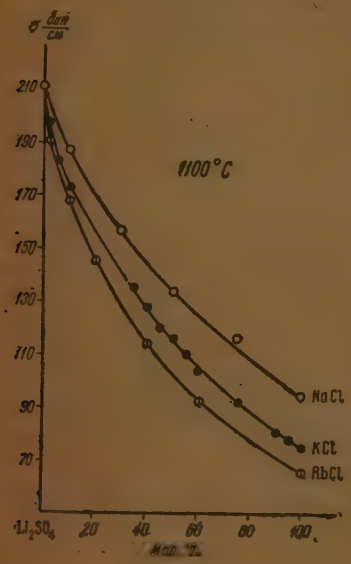


Рис. 4

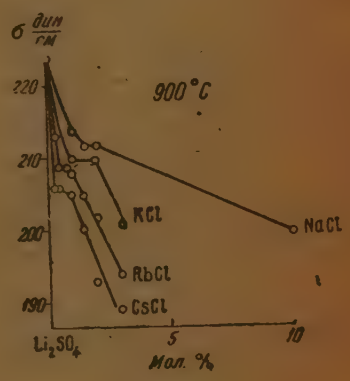


Рис. 5

ласти малых концентраций: они имеют резкий спад, заканчивающийся небольшим участком кривой, где поверхностное натяжение фактически не зависит от концентрации (см. рис. 5 и табл. 2, 3, 4, 5). К обсуждению этого любопытного явления мы вернемся в одном из следующих сообщений.

Система $Li_2SO_4 + BaCl_2$ была исследована нами с двоякой целью: во-первых, для определения поверхностной активности иона Ba^{++}, а во-вторых — для выяснения влияния соединения $BaSO_4$, образование которого можно было предположить. Это предположение, как показывает рис. 6, подтвердилось на изотермах $\sigma = f(c)$; при эквимолярных количествах Li_2SO_4 и $BaCl_2$ наблюдается ясно выраженный минимум, наличие которого естественнее всего объяснить образованием $BaSO_4$.

Значение поверхностного натяжения в минимуме представляет собой поверхностное натяжение раствора $BaSO_4 + 2LiCl$. Молекулы $BaSO_4$ поверхностно-активны как на Li_2SO_4 (левая ветвь кривой), так и на $BaCl_2$ (правая ветвь кривой). Не нужно, впрочем, забывать, что левая ветвь кривой дает нам поверхностное натяжение растворов $Li_2SO_4 + LiCl + BaSO_4$

Таблица 2

Соль	Мол. %	σ $\frac{дин}{см}$
	900° C	
Li_2SO_4	—	224
Li_2SO_4+NaCl	1,0	214
	1,5	212
	2,0	212
	2,5	208
	10,0	198
	30,0	168
	50,0	148
	75,0	131
	100,0	109
	950° C	
Li_2SO_4	—	222
Li_2SO_4+NaCl	1,0	212
	1,5	209
	2,0	209
	2,5	207
	10,0	197
	30,0	166
	50,0	146
	75,0	128
	100,0	106
	1000° C	
Li_2SO_4	—	220
Li_2SO_4+NaCl	1,0	209
	1,5	206
	2,0	205
	2,5	204
Li_2SO_4+NaCl	10,0	194
	30,0	164
	50,0	143
	75,0	125
	100,0	104
	1050° C	
Li_2SO_4	—	216
Li_2SO_4+NaCl	1,0	205
	1,5	202
	2,0	202
	2,5	200
	10,0	189
	30,0	159
	50,0	138
	75,0	121
	100,0	99
	1100° C	
Li_2SO_4	—	211
Li_2SO_4+NaCl	1,0	201
	1,5	199
	2,0	198
	2,5	196
	10,0	187
	30,0	157
	50,0	134
	75,0	116
	100,0	95

Таблица 3

Соль	Мол. %	σ $\frac{дин}{см}$
	900° C	
Li_2SO_4	—	224
Li_2SO_4+KCl	1,0	210
	2,0	210
	3,0	201
	5,0	197
	10,0	182
	35,0	145
	40,0	140
	45,0	135
	50,0	128
	55,0	123
	60,0	117
	75,0	109
	90,0	97
	95,0	96
	100,0	91
	950° C	
Li_2SO_4	—	222
Li_2SO_4+KCl	1,0	207
	2,0	209
	3,0	200
	5,0	196
	10,0	179
	35,0	145
	40,0	139
	45,0	132
	50,0	127
	55,0	120
	60,0	115
	75,0	105
	90,0	95
	95,0	94
	100,0	89

Продолжение таблицы 3

Соль	Мол. %	σ дин/см
	1000° C	
Li_2SO_4	—	220
Li_2SO_4+KCl	1,0	204
	2,0	205
	3,0	199
	5,0	189
	10,0	178
	35,0	142
	40,0	135
	45,0	129
	50,0	123
	55,0	118
	60,0	111
	75,0	101
	90,0	90
	95,0	89
	100,0	85
	1050° C	
Li_2SO_4	—	216
Li_2SO_4+KCl	1,0	200
	2,0	201
	3,0	196
	5,0	186
	10,0	175
	35,0	138

Соль	Мол. %	σ дин/см
Li_2SO_4+KCl	40,0	132
	45,0	125
	50,0	119
	55,0	113
	60,0	108
	75,0	97
	90,0	86
	95,0	85
	100,0	82
	1100° C	
Li_2SO_4	—	211
Li_2SO_4+KCl	1,0	195
	2,0	197
	3,0	189
	5,0	182
	10,0	173
	35,0	135
	40,0	128
	45,0	120
	50,0	116
	55,0	110
	60,0	104
	75,0	92
	90,0	81
	95,0	78
	100,0	75

или, правильнее, смеси $Li^+ + SO_4^{--} + Cl^- + BaSO_4$, а правая—$Ba^{++} + Li^+ + Cl^- + BaSO_4$. Ион Cl^- активен в смеси $Li^+ + SO_4^{--}$, как показали

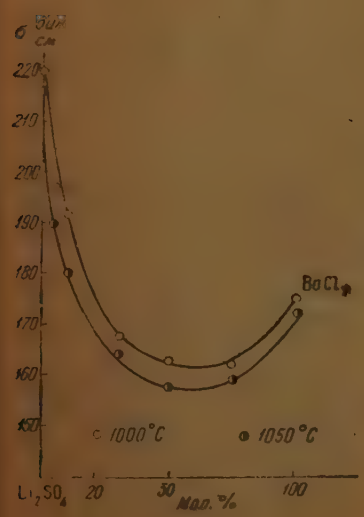


Рис. 6

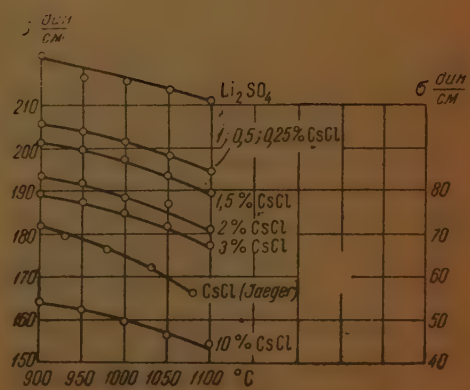


Рис. 7

Таблица 4

Соль	Мол. %	$\sigma \frac{дин}{см}$
	900° C	
Li_2SO_4	—	224
$Li_2SO_4 + RbCl$	0,25	213
	0,50	209
	0,75	209
	1,00	208
	1,50	205
	2,00	202
	3,00	194
	10,00	179
	20,00	155
	30,00	140
	40,00	126
	60,00	105
	100,09	83
	950° C	
Li_2SO_4	—	222
$Li_2SO_4 + RbCl$	0,25	211
	0,50	206
	1,00	206
	1,50	203
	2,00	199
	3,00	192
	10.00	177
	20,00	152
	30,00	137
	40,00	124
	60,90	102
	100,00	78
	1000° C	
Li_2SO_4	—	220
$Li_2SO_4 + RbCl$	0,25	207
	0,50	203
	0,75	203
	1,00	202
	1,50	200
	2,00	198

Соль	Мол. %	$\sigma \frac{дин}{см}$
	1000° C	
	—	
$Li_2SO_4 + RbCl$	3,00	189
	10,00	174
	20,00	149
	30,00	134
	40,00	120
	60,00	97
	100,00	74
	1050° C	
Li_2SO_4	—	216
$Li_2SO_4 + RbCl$	0,25	204
	0,50	199
	1,50	198
	2,00	194
	3,00	187
	10,00	171
	20,00	146
	30,00	131
	40,00	117
	60,00	94
	100,00	70
	1100° C	
Li_2SO_4	—	211
$Li_2SO_4 + RbCl$	0,25	200
	0,50	196
	0,75	196
	1,50	194
	2,00	191
	3,00	184
	10,00	168
	20,00	145
	40,00	114
	60,00	92
	100,00	66

наши измерения поверхностного натяжения системы $Li_2SO_4 + LiCl$, результаты которых будут приведены в четвертом сообщении этой серии. Поэтому понижение σ в левой части кривой можно отнести как за счет $BaSO_4$, так и за счет увеличения концентраций ионов Cl^-.

Температура влияет на значение σ, но почти не изменяет формы изотерм. На рис. 7 мы даем политермы в интервале 900—1100° C для системы $Li_2SO_4 + CsCl$, у которой температурные влияния выражены наиболее резко.

Рис. 7 показывает, что в смесях σ изменяется с температурой по нелинейному закону. Все кривые выпуклы по отношению к оси температур, т. е. значение $\frac{\partial \sigma}{\partial t}$ растет с повышением температуры. Форма кривых мало изменяется с концентрацией.

Результаты теоретической обработки данных будут приведены в следующем сообщении.

Таблица 5

Соль	Мол. %	$\sigma \frac{дин}{см}$
	900° C	
Li_2SO_4	—	224
$Li_2SO_4 + CsCl$	0,25	206
	0,50	206
	1,00	205
	1,50	201
	2,00	193
	3,00	189
	10,00	164
	50,00	102
	100,00	72
	950° C	
Li_2SO_4	—	222
$Li_2SO_4 + CsCl$	0,25	204
	0,50	203
	1,00	204
	1,50	199
	2,00	192
	3,00	187
	10,00	162
	50,00	95
	100,00	68
	1000° C	
Li_2SO_4	—	220
$Li_2SO_4 + CsCl$	0,25	201
	0,50	201
	1,00	201

Соль	Мол. %	$\sigma \frac{дин}{см}$
	1000° C	
	—	
$Li_2SO_4 + CsCl$	1,50	195
	2,00	188
	3,00	185
	10,00	160
	50,00	92
	100,00	64
	1050° C	
Li_2SO_4	—	216
$Li_2SO_4 + CsCl$	0,25	198
	0,50	198
	1,00	199
	1,50	193
	2,00	187
	3,00	182
	10,00	157
	100,00	59
	1100° C	
Li_2SO_4	—	211
$Li_2SO_4 + CsCl$	0,25	194
	0,50	194
	1,00	194
	1,50	190
	2,00	181
	3,00	177
	10,00	154

Таблица 6

Соль	Мол. %	$\sigma \frac{дин}{см}$
	1000°C	
Li_2SO_4	—	220
$Li_2SO_4 + BaCl_2$	5	198
	10	192
	30	167
	50	163
	75	161
	100	175

Соль	Мол. %	$\sigma \frac{дин}{см}$
	1050°C	
Li_2SO_4	—	226
$Li_2SO_4 + BaCl_2$	5	190
	10	180
	30	164
	50	158
	75	159
	100	172

Выводы

1. Методом Кантора — Егера было изучено поверхностное натяжение расплавленных систем: $Li_2SO_4 + NaCl$, KCl, RbCl, CsCl, в концентрациях от 0 до 100 % мол., при температурах 900, 950, 1000, 1050 и 1100° C; кроме того, для концентраций от 0 до 100 % мол. изучалась система $Li_2SO_4 + BaCl_2$ при температурах 1000 и 1050° C.

2. Полученные результаты подтверждают высказанное ранее одним из авторов предположение, обоснованное и теоретически, что величиной,

определяющей поведение ионов в смесях солей, является обобщенный момент, равный частному от деления заряда иона на его кристаллографический радиус. Поверхностная активность должна возрастать по мере увеличения разности обобщенных моментов ионов растворителя и растворенного вещества, что подтверждается всеми полученными нами экспериментальными результатами.

3. Наличие минимума в системе $Li_2SO_4 + BaCl_2$, положение которого не зависит от температуры, служит указанием на образование соединения $BaSO_4$, повидимому, плохо диссоциирующего и потому поверхностно-активного как на Li_2SO_4, так и на $BaCl_2$.

4. Поверхностное натяжение смесей расплавленных солей изменяется в зависимости от температуры по нелинейному закону, причем все кривые $\sigma = f(t)$ выпуклы по отношению к оси t, т. е. $\frac{\partial^2 \sigma}{\partial t^2} > 0$.

Московский государственный университет
Физический институт, Лаборатория
физики растворов

Поступила
16. XII. 1946

ЛИТЕРАТУРА

1. Семенченко и Шихоболова, Журн. физ. хим. (печ.).

РАСТВОРИМОСТИ АЗОТА И УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА В МЕТАНОЛЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

И. Р. Кричевский и Е. С. Лебедева

Исследования растворимости газов в жидкостях под давлением в сочетании с измерениями объемов растворов приобретают важное значение для понимания термодинамики растворов [1]. В связи с этим мы приводим давно полученные нами, но еще не опубликованные данные по растворимости в метаноле двух газов: одного мало растворимого — азота, другого сильно растворимого — углекислого газа.

Для определения растворимости азота и углекислого газа в метаноле под давлением мы сохранили методику, использованную одним из нас при изучении растворимости водорода и окиси углерода в этом же растворителе [2].

Азот мы применяли продажный с содержанием до 0,4% кислорода.

Продажный углекислый газ мы очищали, выпуская часть его из баллона в атмосферу, и доводили чистоту его до 99,9%. Содержание воды в синтетическом очищенном метаноле, если судить по его удельному весу, не превышало нескольких десятых процента.

Общая погрешность наших измерений колебалась между 1% (при высоких давлениях) и 3% (при низких).

Данные (средние из нескольких измерений) по растворимости азота приведены в табл. 1.

Таблица 1

Растворимость азота в метаноле, в см³ азота (*N.P.T.*) на 1 г метанола

Давление, атм	Температура, °C			
	0	25	50	75
48,4	7,7	8,2	8,7	9,3
97,8	15,1	16,4	17,4	18,7
145	21,9	23,2	25,1	27,1
194	28,5	30,5	33,1	36,0
242	—	37,2	40,1	44,5
280	—	—	—	51,6
291	—	—	47,4	—

Сравнение наших и Фролича [3] данных при 25° С (рис. 1) обнаруживает расхождение от 9 (при высоких давлениях) до 14% (при низких). Один из нас уже указал [2], что погрешность измерений Фролича больше, чем оцененная им в ± 5%, и доходит, повидимому, до ± 10%.

По нашим данным, коэффициент Генри при 25° С равен 3920, а по данным Юста [4] 4250 атм/мол. дол.

Данные (средние из нескольких измерений) по растворимости углекислого газа приведены в табл. 2. Так как в литературе нет данных для растворимости углекислого газа в метаноле под давлением, то сопоставление данных мы провели для парциального давления углекислого газа, равного 760 мм Hg (табл. 3 и рис. 2).

Таблица 2

Растворимость углекислого газа в метаноле, в см³ газа (*N.P.T.*) на 1 г метанола

Давление, атм	Температура, °С			
	0	25	49,8	75
6,8	59,5	29,9	19,5	12,8
10,7	94,9	49,3	32,1	22,3
16,5	174	82,5	51,8	35,5
22,3	270	118	71,9	48,6
30,0	—	197	112	71,5
39,7	—	287	161	103
49,4	—	—	228	140
55,2	—	—	269	—
59,1	—	—	—	181
68,8	—	—	—	234

Результаты наших измерений вполне удовлетворительно согласуются с данными Юста [4], расхождения не превышают 3 — 3,5%.

Полученное Козакевичем [5] значение для 15° С выше нашего на 5%. Хуже всего согласуются наши данные с данными измерений Кунерта [6]. Расхождения достигают 7—14%.

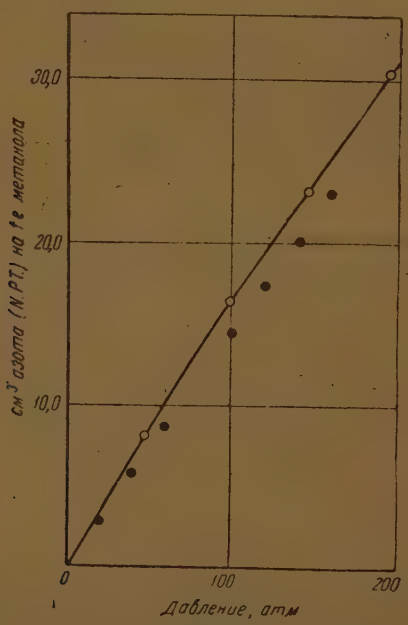


Рис. 1. Растворимость азота в метаноле при 25° С

○ — авторы; ● — Фролич

Обсуждение данных по растворимости мало растворимых газов в жидкостях под давлением было уже произведено в работе Кричевского и Ильинской [1], в которой были использованы и наши данные по растворимости азота в метаноле.

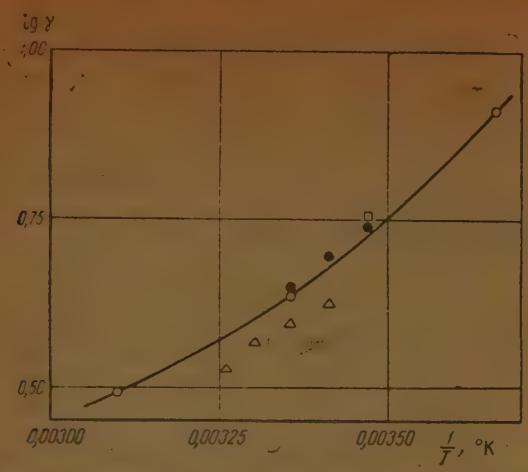


Рис. 2. Растворимость углекислого газа в метаноле при $P_{CO_2} = 760$ мм Hg:
○ — авторы; ● — Юст; □ — Козакевич; △ — Кунерт

Таблица 3

Растворимость углекислого газа в метаноле при $P_{CO_2} = 760$ мм Hg, в см³ газа (*N.P.T.*) на 1 г метанола

Температура, °C							Автор
0	15	20	25	30	34	49,8	
8,13	—	—	4,33	—	—	3,11	Кричевский и Лебедева
—	5,486	4,955	4,461	—	—	—	Юст [4]
—	5,69	—	—	—	—	—	Козакевич [5]
—	—	4,21	3,96	3,66	3,38	—	Кунерт [6]

Растворимость углекислого газа в метаноле настолько велика, что применение к этому случаю уравнений, выведенных для разбавленных растворов, лишено теоретического интереса. Форма кривой растворимости углекислого газа в метаноле (выпуклость к оси давлений) указывает на возможность наличия критических явлений в этой системе.

Выводы

Измерена растворимость азота в метаноле при температурах от 0 до 75° С и давлениях до 300 атм.

Измерена растворимость углекислого газа в метаноле в этом же интервале температур при давлениях до 70 атм.

Институт азотной промышленности
Москва

Поступила
12. XII. 1946

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Р. Кричевский и А. А. Ильинская, Журн. физ. хим. **19**, 621, 1945; Acta Physicochimica URSS **20**, 327, 1945.
2. И. Р. Кричевский, Н. М. Жаворонков и Д. С. Циклис, Журн. физ. хим. **9**, 317, 1937.
3. P. Frolich, E. Tauch, J. Hogan a. A. Peer, Ind. Eng. Chem. **23**, 548, 1931.
4. Just, Z. physikal. Chemie **37**, 342, 1901.
5. P. Kosakewitsch, Z. physikal. Chemie (A) **143**, 218, 1929.
6. Kunerth, Phys. Rev. **19**, 512, 1922.

СИСТЕМА ЖЕЛЕЗО — АЗОТ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

И. Р. Кричевский и Н. Е. Хазанова

Изучение равновесий в системе железо — азот, давно интересующей металлургов и химиков, шло по линии исследования реакции взаимодействия аммиачно-водородной смеси с железом. Наибольшую ценность представляют работы Лерера [1, 2], Айзенхута и Кауппа [3] и Эмметта и Брюнауера с сотрудниками [4, 5].

Построенная Айзенхутом и Кауппом диаграмма состояния системы железо — азот (при азотировании железа аммиачно-водородной смесью при атмосферном давлении) изображена на рис. 1.

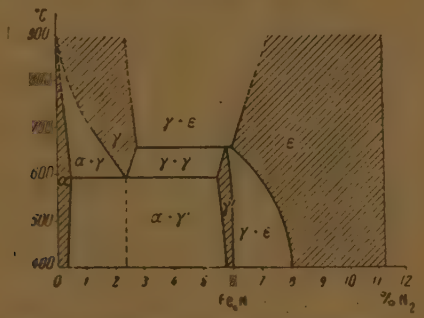


Рис. 1. Диаграмма состояния системы железо—азот по Айзенхуту и Кауппу

Для реакции распада нитридов на железо и молекулярный азот эта диаграмма метастабильна.

Термодинамика равновесия железо—азот—нитриды железа

Нойес и Смит [6] впервые вычислили упругость диссоциации нитридов железа, воспользовавшись мыслью Бауэра и Фермана [7] о комбинировании констант равновесия реакций синтеза аммиака и взаимодействия аммиачно-водородной смеси с железом. Из-за неправильности исходных данных результаты вычислений Нойеса и Смита оказались неверными.

Аналогичные вычисления, основанные на правильных исходных данных, произвели Эмметт, Хендрикс и Брюнауэр [4] и, раньше их, в обширной области концентраций и температур, Лерер [1].

В построенной Лерером P — T-диаграмме для системы железо—азот (рис. 2) четверная точка сосуществования фаз α, γ, γ' и азота лежит, как и в диаграмме состояния (рис. 1), при температуре 591° С. Равновесное давление азота в четверной точке равно $\sim$8300 атм. Переход α-фазы в γ'-фазу при 500° С осуществляется при равновесном давлении азота $\sim$5400 атм.

Во всех расчетах равновесия системы железо—азот допущены три основные ошибки. Во-первых, для вычислений использовались законы идеальных газов, что при давлениях порядка нескольких тысяч атмосфер приводит к грубейшей ошибке (см. табл. 3). Во-вторых, не прини-

малось во внимание влияние давления на активность твердых фаз. В-третьих, не учитывались изменения в границах полей фаз и расположении узловых точек на диаграмме состояния (рис. 1) при наложении давления.

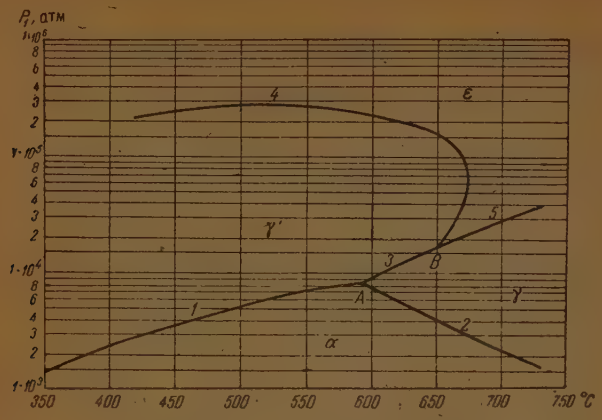


Рис. 2. P — T-диаграмма системы железо—азот по Лереру

Для устранения этих ошибок мы были вынуждены заново произвести расчет равновесия в системе железо—азот.

Для решения этой задачи мы применили графический метод [8]. Для равновесно сосуществующих фаз бинарной системы кривые молярная свободная энергия образования фазы — молярная доля компонента,

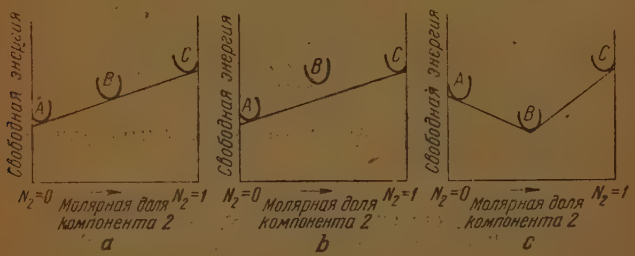


Рис. 3. Гетерогенные равновесия в бинарных системах

построенные для постоянных температуры и давления, ложатся на общую касательную (рис. 3, *a*). Если кривая для одной из фаз располагается выше касательной, общей для двух других кривых (рис. 3. *b*), то первая фаза нестабильна. Когда же одна кривая располагается ниже касательной, то вместо одного тройного образуются два двойных равновесия (рис. 3, *c*).

Мы произвели вычисления только для α-, γ- и γ'-фаз, так как упругость диссоциации ε-фазы значительно выше, чем у остальных трех фаз а необходимые исходные данные для молекулярного азота имеются только для давлений до 6000 атм.

Исходными данными для расчета свободной энергии образования нитридов железа послужили значения константы равновесия синтеза аммиака, вычисленные Стефенсоном и Макмагоном [9] по спектроскопическим данным (табл. 1, столбец 2), и значения (сглаженные нами) константы равновесия реакции взаимодействия аммиачно-водородной смеси с железом, полученные Лерером [1], Эмметтом, Хендриксом и Брюнауэ-

Таблица 1

Константа равновесия $[K_1]$ реакции $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} = 2NH_{3(g)}$ и константа равновесия $[K_2]$ реакции $2yFe_xN_{(s)} + 3H_{2(g)} = 2Fe_{xy}N_{y-1(s)} + 2NH_{3(g)}$

t°C	$\lg K_1$ атм$^{-2}$	Равновесие				
		α—γ′	α—γ	γ—γ′	γ—ε	γ′—ε
		lg K_2, атм$^{-1}$				
400	—3,787	—0,355	—	—	—	—
450	—4,350	—0,732	—	—	—	1,205
500	—4,846	—1,075	—	—	—	0,645
550	—5,288	—1,395	—	—	—	0,145
591	—5,615	—1,660	—1,660	—1,660	—	—0,253
600	—5,6[illegible]2	—	—1,765	—1,680	—	—0,300
625	—5,877	—	—2,070	—1,730	—	—0,500
650	—6,036	—	—2,370	—1,775	—1,775	—1,775
700	—6,354	—	—2,905	—	—1,870	—

ром [4] и Брюнауэром, Джеферсоном, Эмметтом и Хендриксом (табл. 1 столбцы 3—6).

Молярные доли компонентов (азот считался атомарным) на границе сосуществования фаз вычислялись по диаграмме Айзенхута и Кауппа (рис. 1) и приведены в табл. 2. Молярные объемы твердых фаз, необходимые для расчета свободной энергии образования этих фаз при высоких давлениях, вычислялись по рентгенографическим данным Айзенхута и Кауппа [3] для параметров кристаллической решетки.

Из-за отсутствия данных мы пренебрегли в наших вычислениях сжимаемостью и термическим расширением твердых фаз.

Таблица 2

Состав α-, γ- и γ′-фаз на границе сосуществования при азотировании железа аммиачно-водородной смесью при атмосферном давлении (по Айзенхуту и Кауппу)

(Молярная доля атомарного азота)×10²

t, °C	Фаза							
	α			γ		γ′		
	Равновесие							
	γ—γ′	[illegible]	[illegible]	γ—γ′	γ—ε	γ′—α	γ′—α	γ′—ε
400	—	—	—	—	—	19,48	—	20,32
450	1,26	—	—	—	—	19,45	—	20,35
500	1,40	—	—	—	—	19,39	—	20,35
550	1,54	—	—	—	—	19,16	—	20,35
591	1,65	1,65	8,76	8,76	—	18,98	18,98	20,23
600	—	1,63	8,40	8,96	—	—	19,10	20,17
625	—	1,57	7,35	9,55	—	—	19,33	20,00
650	—	1,50	6,34	10,13	10,13	—	19,78	19,78
700	—	1,34	4,25	—	9,93	—	—	—

Летучесть молекулярного азота f_{N_2} вычислена Большаковым [10] по данным $P - V - T$ до 6000 атм и 200° С. Поэтому мы были вынуждены для наших расчетов (300—650° С) прибегнуть к экстраполяции значений летучести азота на более высокие температуры.

Экстраполяция производилась по изобарам по уравнению Гиббса — Гельмгольца, причем для интегрирования уравнения Кирхгоффа были использованы экстраполированные нами до 600° С значения теплоемкости азота [10] при давлениях до 6000 атм. (табл. 3 и рис. 4).

Таблица 3

Летучесть азота, атм

Давление, атм	Температура, °С			
	300	400	500	600
1000	1 730	1 650	1 580	1 520
2000	6 250	5 530	5 020	4 640
3000	17 200	14 200	12 200	10 900
4000	39 700	30 000	24 300	20 600
5000	89 500	63 100	48 400	39 300
6000	188 000	123 000	88 300	68 300

По значениям табл. 3 рассчитывалась свободная энергия азота ΔF_{N_2} в калориях на грамм-атом азота:

$$\Delta F_{N_2} = \frac{1}{2} RT \ln f_{N_2}. \quad (1)$$

При вычислении свободной энергии образования нитридов железа мы принимаем за стандартные состояния: азот — в идеализированном

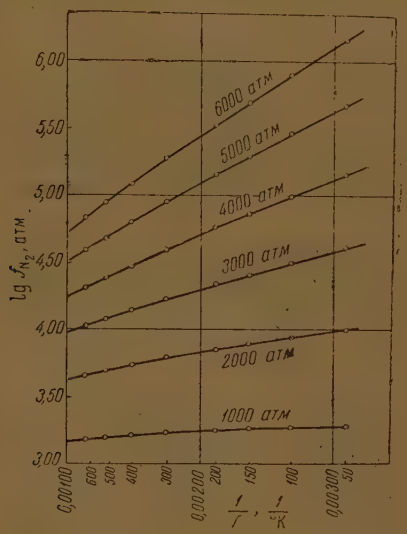


Рис. 4. Летучесть азота

состоянии при одной атмосфере [11] и железо в виде α-Fe при давлении в 1 атм. Расчет свободной энергии образования велся на один моль вещества, и, следовательно, значения ΔF^0 (табл. 4) представляют собой стандартную свободную энергию образования соединения Fe_xN, деленную на число атомов в этом соединении $(x + 1)$.

Для построения кривых свободной энергии образования твердых фаз требуется знать значения ее в некоторой области концентраций вокруг равновесной, поэтому, кроме упомянутого уже метода комбинирования констант равновесия (используемого для пограничных составов фаз), для вычисления стандартной свободной энергии образования фаз различных составов были использованы законы бесконечно разбавленных растворов (α- и γ-фазы) и теория упорядоченных смешанных фаз Шоттки—Вагнера [12] для γ'-фазы.

Таблица 4

Термодинамические свойства α-, γ- γ'- фаз

N_2—молярная доля атомарного азота; v — молярный объем фазы (см³); ΔF^0— молярная стандартная свободная энергия образования фазы из молекулярного азота и α-железа (кал)

t °, С	α-фаза			γ-фаза			γ'-фаза		
	$N_2 \cdot 10^3$	v	ΔF^0	$N_2 \cdot 10^2$	v	ΔF^0	$N_2 \cdot 10$	v	ΔF^0
450	4,0	7,074	8	6,34	6,808	485	1,945	6,652	1147
	7,9	7,069	30	8,76	6,748	580	2,000	6,656	1180
	12,6	7,072	57	10,1	6,718	649	2,035	6,651	1216
500	4,0	7,074	9	6,34	6,808	482	1,939	6,644	1277
	7,9	7,069	33	8,76	6,748	608	2,000	6,656	1318
	14,0	7,076	72	10,1	6,718	692	2,035	6,651	1354
550	7,9	7,069	36	6,34	6,808	479	1,916	6,647	1384
	11,8	7,070	63	8,76	6,748	635	2,000	6,656	1448
	15,4	7,081	87	10,1	6,718	735	2,035	6,651	1488
591	7,9	7,069	38	6,34	6,808	476	1,898	6,649	1462
	11,8	7,070	66	8,76	6,748	658	2,000	6,656	1542
	16,5	7,088	101	10,1	6,718	769	2,023	6,655	1568
650	7,9	7,069	37	6,34	6,808	472	—	—	—
	11,8	7,070	65	8,76	6,748	681	—	—	—
	15,0	7,076	88	10,1	6,718	819	—	—	—

α-фаза азотированного железа, твердый раствор азота в α-Fe, содержит небольшие количества азота. Применение законов бесконечно разбавленных растворов к расчетам свободной энергии образования бедной азотом α-фазы не должно вызвать сомнений. α-фаза и послужила исходным пунктом для наших термодинамических вычислений.

Стандартная свободная энергия образования нитридной фазы определялась как сумма свободных энергий перехода соответствующих количеств железа и азота из их стандартных состояний в стандартное состояние данной фазы (фаза данного состава при атмосферном давлении).

Из допущения, что свойства α-фазы подчиняются законам бесконечно разбавленных растворов, следует, что

$$a_{1,\alpha} = N_{1,\alpha}, \tag{2}$$

$$f_{2,\alpha} = k_\alpha N_{2,\alpha}, \tag{3}$$

где $a_{1,\alpha}$ — активность железа в α-фазе; $N_{1,\alpha}$ — его молярная доля; $f_{2,\alpha}$ — летучесть атомарного азота в α-фазе; $N_{2,\alpha}$ — его молярная доля; k_α — коэффициент Генри.

На границе сосуществования α-фазы с другой фазой (γ или γ' — в зависимости от температуры) равновесная летучесть молекулярного азота $f_{N_2,\text{соех}}$ определяется уравнением*

$$f_{N_2,\text{соех}} = \frac{K_2}{K_1} = K_3. \tag{4}$$

Так как молекулярный азот при растворении в железе диссоциирует на атомы, то

$$f_{2,\alpha,\text{соех}} = f^{1/2}_{N_2,\text{соех}} = K_3^{1/2}. \tag{5}$$

Тогда

$$k_\alpha = \frac{K_3^{1/2}}{N_{2,\alpha,\text{соех}}}, \tag{6}$$

* Индекс соех указывает на равновесное сосуществование фаз.

где $N_{2,\alpha\,\text{coex}}$ — молярная доля атомарного азота в α-фазе на границе ее сосуществования с γ'- или γ-фазой (табл. 2).

Вычисление молярной стандартной свободной энергии образования α-фазы данного состава производится без труда по уравнению

$$\Delta F^0_{T,\alpha} = N_{1,\alpha} RT \ln N_{1,\alpha} + N_{2,\alpha} RT \ln \frac{K_3^{1/3} N_{2,\alpha}}{N_{2,\alpha,\,\text{coex}}}. \quad (7)$$

В четвертом столбце табл. 4 приведены значения для $\Delta F_{T,\alpha}$ для различных температур (столбец 1) и составов (столбец 3) α-фазы.

γ'-фаза занимает очень узкую область концентраций азота (от 5,5 до 6,0 % вес.) и приближается к химическому соединению Fe_4N.

Молярная свободная энергия образования γ'-фазы $\Delta F^0_{T\gamma'}$ на границе ее сосуществования с α-фазой вычислялась на основе равенства значений летучестей компонентов в α- и γ'-фазах. Приняв во внимание уравнения (2) и (5), имеем

$$\Delta F^0_{T,\gamma'} = N_{1,\gamma',\,\text{coex}} RT \ln N_{1,\alpha,\,\text{coex}} + N_{2,\gamma',\,\text{coex}} RT \ln K_3^{1/3}. \quad (8)$$

Расчет молярной стандартной свободной энергии образования γ'-фазы для других составов производился по уравнениям Шоттки — Вагнера [12] для упорядоченных смешанных фаз.

Нарушения порядка решетки в γ'-фазе относятся к типу, при котором избыточный компонент с малым объемом (атомарный азот) внедряется в промежутки решетки компонента с большим объемом (железо). При избытке же компонента с большим объемом в решетке компонента с малым объемом образуются дыры.

Для этого типа нарушения порядка активности компонентов передаются уравнениями (мы сохранили обозначения Шоттки — Вагнера)

$$\underset{\cdot\cdot}{a}_1 = \left\{ \sqrt{1 + \left(\frac{\nu_1 + \nu_2}{2\nu_1} \cdot \frac{\underset{\cdot\cdot}{\Delta x_2}}{\alpha} \right)^2} - \frac{\nu_1 + \nu_2}{2\nu_1} \cdot \frac{\underset{\cdot\cdot}{\Delta x_2}}{\alpha} \right\}^{\nu_2/\nu_1}, \quad (9)$$

$$\underset{\cdot\cdot}{a}_2 = \sqrt{1 + \left(\frac{\nu_1 + \nu_2}{2\nu_1} \cdot \frac{\underset{\cdot\cdot}{\Delta x_2}}{\alpha} \right)^2} + \frac{\nu_1 + \nu_2}{2\nu_1} \cdot \frac{\underset{\cdot\cdot}{\Delta x_2}}{\alpha}, \quad (10)$$

где $\underset{\cdot\cdot}{a}_1$ — активность железа; $\underset{\cdot\cdot}{a}_2$ — активность азота; $\nu_2 : \nu_1$ — отношение числа частиц азота и железа в упорядоченной смешанной фазе при стехиометрическом ее составе (в нашем случае $^1/_4$); $\underset{\cdot\cdot}{\Delta x_2} = x_2 - \underset{\cdot\cdot}{x}_2$ — отклонение молярной доли азота x_2 от его молярной доли при стехиометрическом составе $\underset{\cdot\cdot}{x}_2$ ($\underset{\cdot\cdot}{x}_2 = 0{,}2$); α — степень нарушения порядка.

За стандартное состояние при выводе уравнений (9) и (10) принята упорядоченная смешанная фаза стехиометрического состава.

Активность азота в γ'-фазе на границе ее сосуществования с α- или ε-фазами может быть определена, помимо уравнения (10), еще из равновесных данных для реакции азотирования железа аммиачно-водородной смесью (табл. 1):

$$\underset{\cdot\cdot}{a}_{2,\gamma',\,\text{coex}} = C_2 K_3^{1/3}, \quad (11)$$

где C_2 — нормирующий множитель, появившийся из-за различия стандартных состояний для азота.

Комбинирование уравнений (10) и (11) для двух пограничных составов (α — γ' и γ' — ε) при постоянной температуре позволяет определить для каждой температуры из двух уравнений α и C_2 (табл. 5).

Активность железа в γ'-фазе на границе ее сосуществования с α-фазой, когда за стандартное состояние железа принято чистое α-Fe при давле-

Таблица 5

Степень нарушения порядка α и нормирующие множители для железа C_1 и азота C_2 для γ'-фазы

t, °C	450	500	550	591
$\alpha \cdot 10^3$ . . .	2,0	2,7	3,5	3,9
C_1	1,402	1,349	1,370	1,397
$C_2 \cdot 10^3$ . . .	422	414	341	296

нии в 1 атм, равна $N_{1,\alpha,\text{сосх}}$,— молярной доле железа в α-фазе на границе ее сосуществования с γ'-фазой. Активность железа в γ'-фазе при этих же условиях может быть вычислена по уравнению (9). Тогда

$$a_{1,\gamma',\text{сосх}} = C_1 N_{1,\alpha,\text{сосх}}, \tag{12}$$

где C_1 — нормирующий множитель, учитывающий различие стандартных состояний железа (табл. 5).

Вычислив по уравнениям (9) и (10) активность железа и азота для любого состава γ'-фазы и пересчитав их на выбранные нами стандартные состояния, мы могли найти значения молярной стандартной свободной энергии образования γ'-фазы для нескольких составов и ряда температур (табл. 4).

По тем же исходным данным, которыми пользовались и мы, Келли [13] вычислил стандартную свободную энергию образования, как он полагал, Fe_4N, фактически же γ'-фазы, совершив при этом две ошибки. Определяя стандартную свободную энергию образования Fe_4N из чистого α-Fe и азота, он пользовался значениями константы K_2 для равновесия $\alpha - \gamma'$ (табл. 1), но не учел понижения активности железа из-за растворения в нем азота (a_1 равняется $N_{1,\alpha,\text{сосх}}$, а не единице, как у Келли). При 500° С, например, эта ошибка составляет ~ 90 кал на моль Fe_4N. Кроме того, Келли принимал γ'-фазу за Fe_4N, в то время как первая имеет на границе с α-фазой меняющийся с температурой состав, а в этом случае принципиально незаконно применять, как это делал Келли, уравнение Гиббса — Гельмгольца.

γ-фаза, твердый раствор азота в γ-Fe, существует при азотировании железа аммиачно-водородной смесью при атмосферном давлении только при температуре выше 591° С. Содержание азота в γ-фазе меняется в исследованной области от 1,1 до 2,75 вес %.

Возможность применения законов бесконечно разбавленных растворов для расчетов стандартной свободной энергии образования γ-фазы из азота и α-Fe проверялась сравнением значений коэффициента Генри, вычисленных для левой и правой границ γ-фазы (рис. 1). При 700° С (худший случай) среднее значение коэффициента Генри, по которому были произведены расчеты, отличается от значений на обеих границах приблизительно на 18%. Колебания исходных данных при высоких температурах дают примерно такие же расхождения в значениях коэффициента Генри, поэтому мы остановились на теории бесконечно разбавленных растворов, как на наиболее простом способе расчетов.

Активность железа в γ-фазе, $a_{1,\gamma}$, в этом случае может быть вычислена по закону Рауля

$$a_{1,\gamma} = a^{\circ}_{1,\gamma} N_{1,\gamma}, \tag{13}$$

где $a^{\circ}_{1,\gamma}$ — активность чистого γ-Fe, когда за стандартное состояние принято чистое α-Fe; $N_{1,\gamma}$ — молярная доля железа в γ-фазе.

На границе существования α- и γ-фаз активности железа в обеих фазах равны (стандартные состояния одинаковы)

$$N_{1,\alpha,\text{соех}} = a^0_{1,\gamma} N_{1,\gamma,\text{соех}}. \qquad (14)$$

Значения $a^0_{1,\gamma}$, вычисленные по уравнению (14), приведены в столбце 3 табл. 6.

По данным для теплоемкостей α- и γ-Fe и теплоте перехода α-Fe в γ-Fe, приведенным в обзорной статье Аустина (14), мы нашли по уравнению Гиббса — Гельмгольца при нескольких температурах значения активности γ-Fe, когда за стандартное состояние было принято α-Fe.

Таблица 6

Активность γ-Fe (стандартное состояние α-Fe)

Темп-ра, °C	Активность (согласно)	
	термическим данным	уравнению (14)
600	1,123	1,074
625	1,100	1,067
650	1,080	1,052
700	1,028	1,030
903	1,000	1,000

Расхождения в значениях активности γ-Fe, рассчитанных по совершенно различным данным, невелики и в худшем случае составляют 5%. Это совпадение независимых данных является дополнительной проверкой возможности применения теории бесконечно разбавленных растворов для расчетов стандартной свободной энергии образования γ-фазы.

При наложении давления границы фаз и узловые точки могут смещаться. Следуя Гиббсу [15], легко показать, что область существования γ-фазы, расположенная при атмосферном давлении выше 591° C, спустится при повышенном давлении в область низких температур.

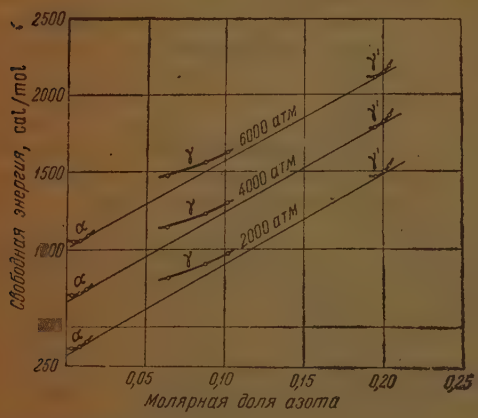


Рис. 5. Равновесия в системе α — γ — γ' при 450°C

Поэтому для исследования равновесия γ-фазы с другими фазами потребовалась экстраполяция значений стандартной свободной энергии образования ее при различных содержаниях азота на температуры ниже 591° C.

Экстраполяция производилась по уравнению Гиббса — Гельмгольца, при интегрировании которого было принято постоянство изменения теплосодержания при образовании γ-фазы из α-Fe и газообразного азота. Из допущения, что γ-фаза ведет себя как бесконечно разбавленный раствор, следует, что изменение теплосодержания при образовании γ-фазы, Fe_xN, должно явиться линейной функцией от x, числа грамм-атомов железа, приходящихся на один грамм-атом азота. Поэтому, во избежание внутренних противоречий, экстраполяция производилась так, чтобы график $\Delta H - x$ дал прямую линию.

Значения молярной стандартной свободной энергии образования γ-фазы различных составов для ряда температур приведены в табл. 4.

Значения молярной свободной энергии образования нитрида, когда последний находится под давлением, легко найти, если к соответствующему значению ΔF_T^0, приведенному в табл. 4, прибавить 0,02423 Pv кал (P — давление в атмосферах, v — молярный объем фазы в куб. сантиметрах). Значения v помещены в табл. 4.

Располагая значениями молярной свободной энергии образования нитридных фаз (α, γ и γ') и молекулярного азота (на грамматом его) при различных составах фаз, давлениях и температурах, мы исследовали все четыре возможных трехфазных равновесия: $\alpha - \gamma' - N_2$, $\alpha - \gamma - N_2$, $\gamma - \gamma' - N_2$ и $\alpha - \gamma - \gamma'$, описанным выше методом проведения общей касательной.

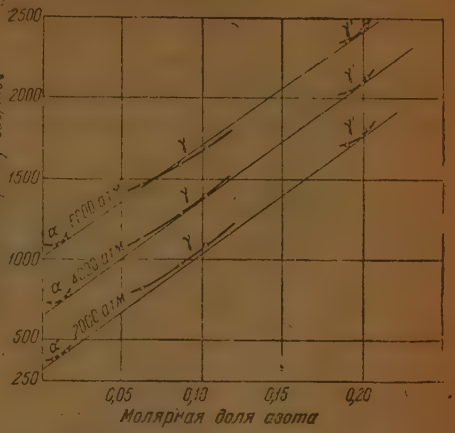


Рис. 6. Равновесия в системе α—γ—γ' при 550° С

На рис. 5 и 6 приведены примеры такого графического исследования. Здесь изображена система из трех фаз —α, γ и γ' при давлениях в две, четыре и шесть тысяч атм. при 450° (рис. 5) и 550°С (рис. 6). При 450° С γ -фаза остается нестабильной при всех исследованных давлениях. При 550° С и 4000 атм все три фазы находятся в равновесии. При 6000 атм при этой температуре существует уже два двойных равновесия: α — γ и γ — γ'.

В результате выполненных таким образом термодинамических расчетов мы построили P — T-диаграмму для системы железо — азот (рис. 7 и табл. 7).

Расположение кривых вокруг четверной точки вполне отвечает требованиям термодинамики [16].

Четверная точка $\alpha - \gamma - \gamma' - N_2$ лежит при ~ 550° С и 3100 атм; следовательно, при повышении давления область существования γ-фазы спустилась в область более низких температур. Равновесное давление α — γ' перехода лежит ниже 3100 атм и, например, при 500° С оно равно ~2700 атм, т. е. вдвое меньше, чем у Лерера.

Для оценки достоверности наших расчетов было проверено влияние колебаний в значениях исходных данных на значения равновесного давления. При наихудшем сочетании отклонений в исходных данных от принятых средних значения равновесного давления отличались от приведенных в табл. 7 значений приблизительно на 250—300 атм.

Экспериментальная часть

Для экспериментального исследования равновесия железо — азот была собрана установка (рис. 8) для проведения опытов при давлениях до 5000 атм и температурах до 500—525° С.

Часть установки работала при давлении 800—900 атм и в ней производились тонкая очистка азота от кислорода и осушка его.

Азот освобождался от кислорода (до 0,0005% O_2 и менее) во вращающемся автоклаве 2 щелочным раствором хлористого марганца (кислород определялся по способу Мугдана [17]). Очищенный азот поступал через осушающие колонки 3 с хлористым кальцием и плавленым едким кали и распределительный блок 4 в реакционную часть установки, которая состояла из реакционной колонки 6 и соединенного с ней через клапанную коробку 7 мультипликатора 8 для сжатия газа.

Реакционная колонка (цилиндр из высококачественной жароупорной стали с внутренним диаметром 5,5 мм, внешним 70 мм и полезной длиной 300 мм) имела внешний обогрев на медной рубашке, натянутой на тело колонки для лучшего выравнивания температуры.

Таблица 7

Равновесие в системе железо—азот
четверная точка $\alpha - \gamma - \gamma' - N_2$: $P = 3100$ атм; $t = 550°C$

Равновесия	Темп-ра, °C	Давление, атм
$\alpha - \gamma' - N_2$	300	2100
	400	2300
	500	2700
$\alpha - \gamma - N_2$	550	3200
	591	3100
	650	2450
$\gamma - \gamma' - N_2$	550	3100
	591	3650
$\alpha - \gamma - \gamma'$	500	>6000
	550	4000
	591	1 (метастабильное равновесие)

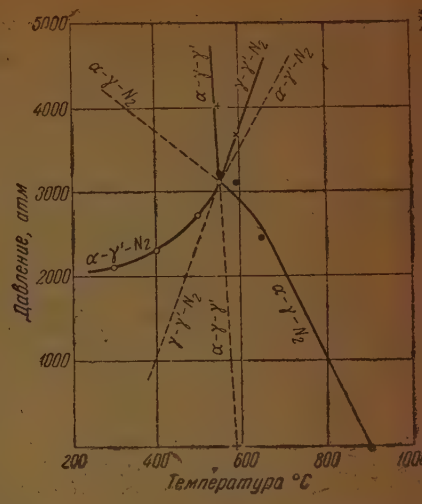


Рис. 7. $P - T$-диаграмма системы железо — азот:
○ — равновесие $\alpha - \gamma' - N_2$; + — равновесие $\alpha - \gamma - \gamma'$; × — равновесие $\gamma - \gamma' - N_2$; ● — равновесие $\alpha - \gamma - N_2$

Температура замерялась с точностью 3—5° С тремя термопарами, охватывающими по высоте среднюю зону печи, где для обеспечения наибольшей изотермичности помещался исследуемый образец.

Давление в реакционной колонке измерялось манганиновым манометром 9 с точностью ± 20 атм.

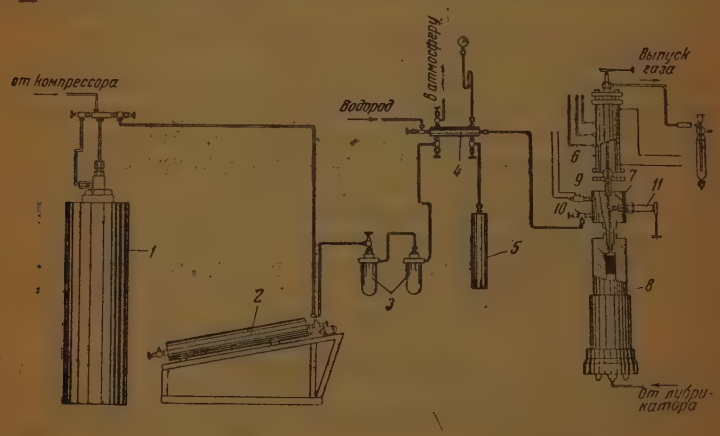


Рис. 8. Схема установки высокого давления

Колонка могла отъединяться от остальной системы специальным вентилем 11. Шпилька этого вентиля (рис. 9) совершала только поступательное движение вместо поступательно - вращательного в обычных вентилях, что обеспечивало герметичность сальников при высоком давлении.

Необходимость сжимать непосредственно азот без использования передающей давление жидкости, во избежание загрязнения газа, потребовала применения уплотнения

поршня высокого давления мультипликатора (рис. 10) по принципу «некомпенсированной площади» [18].

Азотирование железа производилось статическим методом. После создания в колонке давления ее нагревали до нужной температуры, которая поддерживалась затем постоянной в течение опыта. После окончания опыта печь охлаждалась на воздухе, азот выпускался, и весь образец анализировался на месте восстановлением водородом. Водород пропускался 2,5—3 часа через колонку при постепенно поднимающейся температуре от комнатной до 525° С. Образующийся аммиак поглощался титрованной сер-

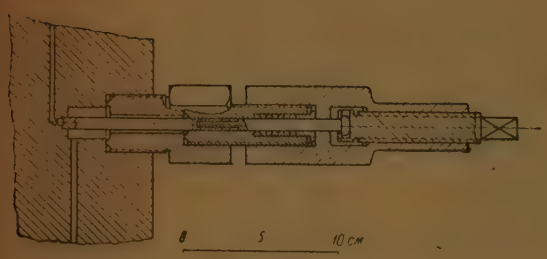


Рис. 9. Вентиль

Рис. 10. Уплотнение поршня высокого давления

ной кислотой, через которую проходил выходящий из колонки водород. После окончания востановления и продувки системы азотом снова производились опыты с этим же образцом.

Контрольные опыты с пустой колонкой не обнаружили азотирования ее поверхности.

Часть образцов выгружалась из колонки для анализов в стекле как восстановлением водородом, так и термическим разложением под вакуумом в специальной установке. Некоторые образцы были подвергнуты рентгеноструктурному анализу, который любезно произвел для нас Е. И. Онищик.

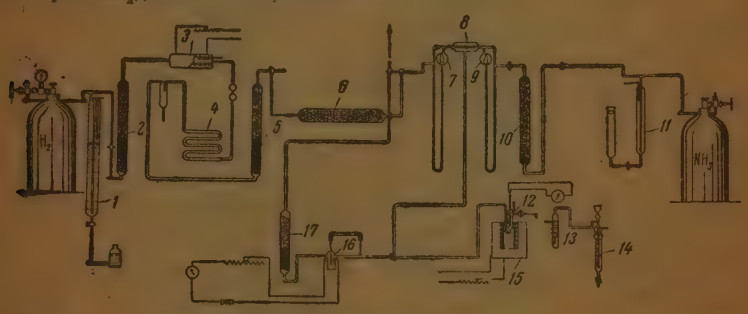


Рис. 11. Схема установки для азотирования железа аммиачно-водородной смесью

Азотированию подвергались два образца катализатора для синтеза аммиака — из чистого армко-железа и дважды промотированный с содержанием 5,6% Al_2O_3 и 1,4% K_2O.

Манипулирование с восстановленным катализатором затруднительно, и поэтому в колонку загружался нитрид железа Fe_4N, приготовленный из катализатора. Нитрид восстанавливался в колонке до опыта. Полнота восстановления контролировалась по выделившемуся аммиаку.

Нитрид готовился действием аммиачно-водородной смеси на восстановленный железный катализатор в установке, изображенной на рис. 11. В части установки *1—6* производились очистка водорода от кислорода и тонкая осушка его, откуда он поступал через реометр *7* в смеситель *8*. Через отвод перед реометром водород подавался и в установку высокого давления для анализов. В смеситель поступал через осушитель *10* и реометр *9* аммиак, который затем вместе с водородом проходил реактор *12*, где из восстановленного на месте катализатора получался Fe_4N.

На рис. 12 приведена рентгенограмма изготовленного из армко-железа Fe_4N.

Рентгеновский анализ производился по методу Дебая с изменением ван-Аркеля. Источником рентгеновских лучей служила трубка Гаддинга с хромовым анодом: $\lambda K_\alpha = 2{,}285$ Å; $\lambda K_\beta = 1{,}080$ Å. Диаметр держателя пленки 57,3 мм.

Приготовленный из дважды промотированного катализатора нитрид железа оказался очень пирофорным и перед выгрузкой из реактора его пассивировали кислородом по методу Темкина и Пыжева [19].

Полученные результаты

Исследование равновесия железо — азот было проведено при 350—525°С и 750—3800 атм. При этих температурах и давлениях железо азотируется молекулярным азотом, и содержание азота зависит от условий опыта. Максимальное количество растворенного азота достигало в наших опытах 3,1 % вес. При одних и тех же условиях катализаторы (из чистого армко-железа и дважды промотированный) поглощают одинаковые количества азота.

Основные экспериментальные данные приведены в табл. 8.

Таблица 8

Азотирование железа молекулярным азотом

№ опыта	Температура, °С	Давление, атм	Продолжительность опыта, часы	Вес. % азота	№ опыта	Температура, °С	Давление, атм	Продолжительность опыта, часы	Вес. % азота
17[1]	525	2 670	6^{50}	0,90	22	475	2 100	1	0,33
28	525	2 590	7	0,68	29	475	1 610	3	0,29
34	525	2 080	1^{30}	0,38	31	475	1 200	8	0,16
33	525	1 350	5	0,16	3	475	750	5	0,04
19	500	3 290	6^{30}	1,42	25	450	2 710	3^{30}	1,00
15*	500	2 720	3	1,60	24	450	2 640	1^{30}	0,55
23	500	2 130	1	0,36	16*	425	2 870	3^{30}	1,00
43	475	3 580	2^{30}	2,14	6*	425	2 700	15	0,31
20	475	3 430	1	1,78	37	400	3 580	6	0,61
24	475	3 290	1	1,51	30	400	2 560	7	0,61
11*	475	3 100	5^{10}	1,62	32	400	2 540	20	0,58
13*	475	3 040	6	1,42	10*	400	2 000	8	0,07
18	475	3 090	6	1,78	38	375	3 400	5	0,32
42	475	2 900	4	1,42	39	345	3 400	6	0,24
4*	475	2 850	7	2,23	9*	комнатн.	2 200	52 сут.	0,00
7*	475	2 850	5	0,66	35**	485	2 320	6	0,36
8*	475	2 830	7	1,39	36**	500	3 570	5	0,38
12*	475	2 820	14	1,25	40***	475	3 560	4^{30}	2,60
14*	475	2 780	5^{3}	1,54	41***	475	3 520	4^{30}	2,55
5*	475	2 690	11	2,25	44***	475	3 770	4	3,06
2*	475	2 270	5	0,31					

* Катализатор из чистого армко-железа; остальные опыты проведены с дважды промотированным катализатором.

** Азотирование азотом с содержанием 0,8% O_2.

*** Азот чистый, катализатор до опыта отравлен кислородом из водорода, содержащего 0,5% O_2.

Рентгеноструктурный анализ образцов (чистое армко-железо после опытов 14 и 15, давление 2720—2780 атм, температура 475—500° С) с содержанием $\sim 1{,}5\%$ азота показал присутствие 57% α-фазы с параметром решетки 2,860 Å, 33% γ'-фазы с параметром 3,790 Å и 10% γ-фазы с параметром 3,665 Å (рис. 13). Параметр решетки γ-фазы соответствует максимальному насыщению этой фазы азотом (по диаграмме Айзенхута и Каупа).

Весовое соотношение фаз определялось по методу «гомологических пар». В качестве гомологической пары для соотношения γ'- и α-фаз на этих

Рис. 12. Рентгенограмма Fe_4N

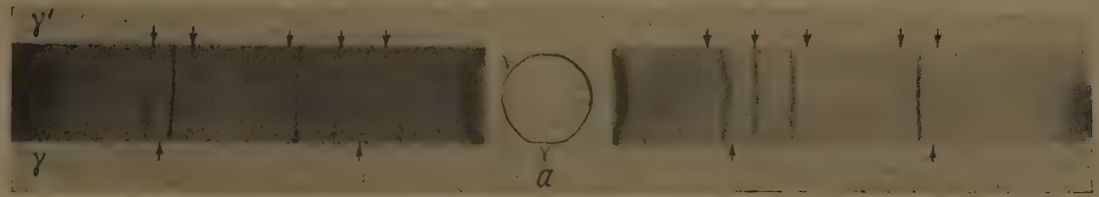


Рис. 13. Рентгенограммы азотированного армко-железа: *а* — опыт 14; *в* — опыт 15

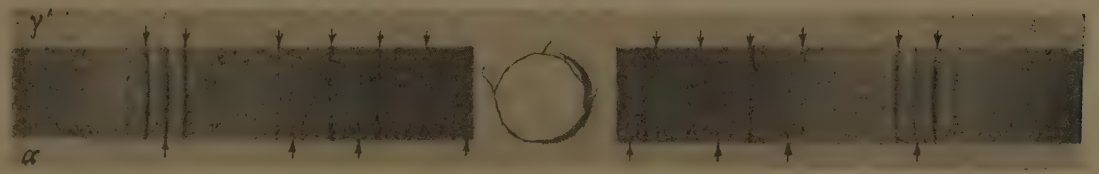


Рис. 14. Рентгенограмма азотированного катализатора (опыт 44)

обеих рентгенограммах были взяты линии (111) для γ'-фазы и (110 β) для α-фазы (на рисунке обозначены стрелками).

В образце после опыта 44 (3770 атм и 475° С) из дважды промотированного катализатора рентгеноструктурным анализом установлено присутствие только двух фаз: ~ 67% γ'-фазы с параметром решетки 3,790 Å и ~ 27% α-фазы с параметром 2,861 Å (рис. 14).

В качестве «гомологической пары» здесь были взяты линии для γ'-фазы (200) α и (110) α для α-фазы. Таким образом, рентгеновским анализом с полной очевидностью доказано образование α-, γ- и γ'-фаз при воздействии на железо молекулярного азота.

Наличие γ-фазы, не стабильной при температурах опыта (475—500° С), повидимому, связано с необычным механизмом образования γ'-фазы из α-фазы. По наблюдениям исследователей, изучавших диффузию азота в железе [20,21], фазы образуются в той последовательности, в которой они чередуются на диаграмме состояния при данной температуре, и при наших условиях γ'-фаза должна была бы образовываться непосредственно из α-фазы, а не через γ-фазу.

При 475°С γ'-фаза обнаруживается уже при давлении 2690 атм (опыт 5). При давлении же 2270 атм (опыт 2) в образце при этой температуре присутствует только α-фаза. Следовательно, при 475° равновесное давление в системе $\alpha - \gamma' - N_2$ лежит между 2270 и 2690 атм. По термодинамическим вычислениям (табл. 7) равновесное давление при этой температуре равно 2600 атм с возможной ошибкой в 200—300 атм. При других температурах также наблюдается совпадение экспериментальных и вычисленных значений равновесного давления, и, следовательно, наше экспериментальное исследование вполне подтверждает правильность составленной нами $P - T$-диаграммы для равновесия $\alpha - \gamma' - N_2$.

Кроме равновесного давления $\alpha - \gamma'$ перехода, была исследована зависимость содержания азота в α-фазе от давления (табл. 8, изотермы для 475 и 525° С). При снижении давления от ~ 2300 до 750 атм растворимость азота падает от 0,33 до 0,04 % вес. При таких малых содержаниях азота большую роль, вероятно, играет адсорбция его на поверхности образца.

Таким образом, становится понятной причина многочисленных неудачных попыток предыдущих исследователей [7, 22, 23] азотировать железо молекулярным азотом при давлениях до 200 атм, когда в лучшем случае могла получиться α-фаза с небольшим содержанием азота, порядка одной-двух сотых процента его.

Максимальное количество γ'-фазы, которое было получено в наших опытах, составляет 67% и, несмотря на применение давления, превышающего равновесное приблизительно на 1200 атм, наряду с γ'-фазой в образце продолжало оставаться некоторое количество α-фазы. При температурах же ниже 400° С γ'-фаза не образуется даже при давлениях, значительно превышающих равновесные.

По данным табл. 8 видны колебания в количествах азота в азотированных при одних и тех же условиях образцах (например опыты 5 и 12 и др.).

Экспериментальные данные не обнаруживают какой-либо четкой зависимости содержания азота от давления. Это содержание не зависит также закономерно от продолжительности опыта (например, опыты 11 и 21, 8, 12 и 14 при 475° С, опыты 30 и 32 при 400° С). Продолжительности опыта в 1, 5, 14 часов дают одинаковые результаты. Опыты показали, что скорость азотирования молекулярным азотом значительна. Независимо от длительности опыта мы никогда не наблюдали падения давления в реакционной колонке после установления нужной температуры. При тех же количествах азота, которые поглощались, давление должно было снижаться на 40—60 атм (точность замера давления 20 атм). Таким образом, растворение азота успевало заканчиваться за время разогрева колонки.

Были проведены опыты, в которых обогрев колонки выключался тотчас же после установления температуры, и результаты получались такие же, как при продолжительности во много часов. При 375° С γ'-фаза не образуется совсем, а, например, при 475°С образуется 67% ее и, следовательно, азотирование заканчивается за время разогрева колонки от 375 до 475° С, — около получаса в наших опытах. Дальнейший же процесс по каким-то причинам прекращался.

Специальными опытами было показано, что ни замедленное (опыт 20), ни ускоренное (в два раза быстрее обычного, — опыты 13, 14, 15) охлаждение образца после опыта не оказало никакого влияния на конечное содержание азота в образцах.

Установлено также, что добавка 0,5% водорода в азот, применяемый для азотирования, не дала никакого эффекта (опыт 21).

В поисках причины остановки азотирования было проверено влияние кислорода на этот процесс.

По работам Брамлея [24] известно, что присутствие кислорода в азотирующей смеси (в его опытах с азото-аммиачной смесью 1 : 1) увеличивает скорость диффузии азота в железе. Такой же эффект получается при предварительном небольшом окислении поверхности азотируемого железа. С другой стороны, установлено, что уже небольшие количества кислорода отравляют железный катализатор [25, 26], блокируя его поверхность, и добавка кислорода могла привести, если не к полному прекращению азотирования, то к сильному замедлению его.

Первоначально были проведены два опыта — 35 и 36 с азотом, содержащим 0,8% кислорода (0,35% после окончания опыта). Азотирование железа происходило и при этих условиях, правда, в одном случае в меньшей степени, чем с чистым азотом.

Берч [27], изучивший зависимость температуры α — γ-перехода чистого железа (A_3-переход) от давления, обнаружил, что азот (в одной серии опытов Берча он служил передающей давление средой) при 900° С и давлении 4000 кг/см² растворялся в железе, хотя азот содержал несколько десятых процента кислорода. Содержание азота в образцах (цилиндрики из массивного железа длиной в один и диаметром $^3/_{16}$ дюйма) составляло, после охлаждения и снижения давления, в одном опыте 0,052%, а в другом — 0,135% вес. Азотированию в опытах Берча, повидимому, подвергались только внешние слои железа, так как температура A_3-перехода не изменилась при замене азота аргоном.

В дальнейших наших опытах посадку кислорода на поверхность катализатора производили из водорода, содержащего 0,5% кислорода. Такое количество кислорода гарантировало от образования фазовых окислов железа. Дозировался кислород из электролизера ([16]; рис. 11), через который проходил водород. Отравление катализатора в колонке высокого давления производилось непосредственно после анализа нитрида, полученного в предыдущем опыте, всегда при 470—475° С в течение двух часов, при скорости водорода $\sim$ 160 см³/мин, при весе азотируемого образца в 2—3 г.

Азотирование после отравления производилось чистым азотом обычным образом.

Предварительная посадка кислорда на поверхность катализатора не только не помешала азотированию, но даже увеличила степень его. Максимальные содержания азота, какие нам удалось достичь, были получены после предварительного отравления катализатора кислородом (опыты 40, 41, 44; результат рентгеноструктурного анализа образца после опыта 44 приведен выше). Действие кислорода обратимо: нормальные опыты 42 и 43, проведенные после опытов с отравлением, давали обычные результаты. Механизм влияния кислорода на азотирование остается пока неясным, однако можно предположить, что кислород с поверхности, повидимому, диффундирует внутрь твердой фазы. Иначе было бы трудно понять

причину облегчения проникновения азота в железо при предварительном отравлении поверхности кислородом.

В заключение приносим свою благодарность И. П. Сидорову и Д. С. Циклису за советы по вопросам конструирования аппаратуры, С. С. Лачинову за предоставление катализатора и Е. И. Онищику за выполнение рентгеноструктурного анализа.

Выводы

1. В результате термодинамических расчетов дана равновесная P — T-диаграмма для системы железо—азот.

2. Экспериментально осуществлено азотирование железа молекулярным азотом и подтверждена правильность P — T-диаграммы для равновесия α — γ' — N_2.

3. Установлена большая скорость азотирования молекулярным азотом. Азотирование железа из-за действия каких-то невыясненных кинетических факторов не протекает до конца.

4. Предварительное отравление поверхности азотируемого образца кислородом не только не мешает, но даже способствует проникновению азота в железо.

Институт азотной промышленности
Москва

Поступила
4.XII.1946

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Lehrer, Z. Elektrochem. **36**, 383, 1930.
2. E. Lehrer, Z. Elektrochem. **36**, 460, 1930.
3. O. Eisenhut u. E. Kaupp, Z. Elektrochem. **36**, 392, 1930.
4. P. H. Emmet, S. B. Hendricks a. S. Brunauer, J. Am. Chem. Soc. **52**, 1456, 1930.
5. S. Brunauer, M. E. Jefferson, P. H. Emmett a. S. B. Hendricks, J. Am. Chem. Soc. **53**, 1778, 1931.
6. A. Noyes a. B. Smith, J. Am. Chem. Soc. **43**, 3, 475, 1921.
7. A. Baur u. G. Voerman, Z. physik. Chem. **52**, 467, 1905.
8. W. Schottky, Thermodynamik, Berlin, 1929.
9. C. C. Stephenson a. H. O. McMahon, J. Am. Chem. Soc. **61**, 437, 1939.
10. Н. Е. Большаков, Журн. физ. хим., **18**, 121, 1944.
11. Льюис и Рендалл, Химическая термодинамика, Ленинград, 1936.
12. C. Wagner u. W. Schottky, Z. physik. Chem., **11**, 163, 1931.
13. K. K. Kelly, U. S. A. Bureau of Mines, Bull. 407, 1935.
14. J. B. Austin, Ind. Eng. Chem. **24**, 1225, 1932.
15. J. W. Gibbs, The Collected Works, **1**, 1931.
16. R. Vogel, Die heterogenen Gleichgewichte, 1937.
17. M. Mugdan u. J. Sixt, Angew. Chem. **46**, 90, 1933.
18. Бриджмен, Физика высоких давлений.
19. М. И. Темкин и В. М. Пыжев, Журн. физ. хим. **20**, 151, 1946.
20. И. Е. Конторович, Азотирование стали и свойства азотированного слоя, ОНТИ, 1938.
21. Прокошкин, Диффузия элементов в твердое железо, Сборн. «Химические и термические методы обработки стали», 1938.
22. G. Charpy u. S. Bonnerot, C. R. **158**, 994, 1914.
23. E. B. Maxted, J. Soc. Chem. Ind. **37**, T. 105, 1918.
24. A. Bramley, F. W. Hagwood, A. T. Cooper a. J. T. Watts, Trans. Farad. Soc. **31**, 770, 1935.
25. J. A. Almquist a. C. A. Black, J. Am. Chem. Soc. **48**, 2814, 1926.
26. P. H. Emmetta. S. Brunauer, J. Am. Chem. Soc. **52**, 2682, 1930.
27. F. Birch, Am. J. Science **238**, 192, 1940.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СИСТЕМ, ОБРАЗОВАННЫХ ВОДОЙ С ФЕНОЛОМ, ПИПЕРИДИНОМ И ХЛОРАЛЕМ*

Н. А. Трифонов, В. Ф. Усть-Качкинцев и Б. Я. Тейтельбаум

За последнее время в области исследования проводимости двойных жидких систем сделано очень многое. Тем не менее мы считаем целесообразным более детально осветить полученные результаты, хотя бы потому, что наши растворы относятся к немногочисленным, изученным до сих пор, полным двойным системам, одним из компонентов которых является вода.

Изучение таких систем дает возможность связать водные растворы типичных электролитов с неводными системами.

В качестве вторых компонентов нами были выбраны вещества совершенно различной природы. Мы имели в виду проследить поведение этих растворов как в отношении абсолютной величины их электропроводности, так и в отношении деформации их изотерм в зависимости от температуры, причем мы ориентировались на иррациональные системы, как на наиболее общий случай двойных жидких систем.

Экспериментальная часть

Материалы и метод работы

Дестиллированная вода бралась с электропроводностью $2 \cdot 10^{-6}$. Фенол целиком перегонялся при 179,6° (742 мм) и имел температуру плавления 41,4°. Пиперидин имел температуру кипения 106,2° (778 мм) и $d_4^{20} = 0{,}8620$.

Хлораль был приготовлен из хлоральгидрата путем нагревания его с серной кислотой в колбе с обратным холодильником. По охлаждении слой хлораля был отделен и перегнан над окисью бария. Для работы взята фракция, кипевшая в интервале 97,2—97,6° и имевшая $d_4^{19,4} = 1{,}5055$. Растворы фенола были приготовлены по весу. Растворы хлораля и пиперидина готовились по объему. Концентрация растворов во всех случаях выражена в молекулярных процентах. Учитывая гигроскопичность исследованных веществ и способность пиперидина поглощать углекислоту с образованием кристаллической соли, во время работы мы приняли все меры для предотвращения соприкосновения их с воздухом. Растворение пиперидина и хлораля в воде сопровождается большим тепловым эффектом, поэтому смешение производилось медленно, при непрерывном охлаждении. Большинство растворов хлораля вскоре после приготовления закристаллизовались, возможно прежде, чем наступило равновесие, поэтому все они были выдержаны в термостате при 70° в течение 30 мин.

Электропроводность определялась мостиком Кольрауша. Применялся сосудик с неплатинированными электродами. Электролитическая емкость его (~0,03) систематически контролировалась по 0,01 *N* раствору KCl. Для поддержания постоянной температуры служил масляный термостат, снабженный электронагревателем и терморегулятором.

Система: фенол — вода

Как известно, фенол с водой дает расслаивающиеся растворы с верхней критической температурой растворения, которая, по определению различных авторов, колеблется в пределах 65—68°.

Так как справочная литература изобилует подробными сведениями об этой системе, ставшей классической, ограничимся лишь указанием на ряд работ Хауэлла, опубликованных уже после нашего предварительного сообщения. Он исследовал систему по плотности [2], вязкости [3] и электропроводности в широком температурном интервале.

---

* Краткое изложение этой работы было опубликовано в виде предварительного сообщения [1].

Электропроводность измерена нами при 25, 75 и 90°. При 25° изучены растворы, лежащие вне области расслаивания, которая при этой температуре занимает значительную часть диаграммы — от 1,5 до 35% мол. фенола.

Результаты измерений даны в табл. 1 и на рис. 1.

Таблица 1

Мол. % C_6H_5OH	$\varkappa_{25} \cdot 10^6$	$\varkappa_{75} \cdot 10^6$	$\varkappa_{90} \cdot 10^6$	α_{75-90}
0,3	10,2	31,0	38,5	0,016
1,5	12,2	38,8	52,6	0,024
3,0	—	27,0	36,6	0,024
5,0	—	21,1	28,4	0,023
10,0	—	16,3	22,4	0,025
20,0	—	11,7	16,8	0,029
30,0	—	9,2	13,6	0,032
35,0	3,6	7,8	11,8	0,034
40,0	2,9	6,8	10,2	0,033
50,0	2,2	5,2	7,9	0,034
60,0	1,6	3,6	5,5	0,035
70,0	1,1	2,6	3,9	0,033
80,0	—	1,7	2,5	0,031
100,0	—	0,4	—	—

Изотерма $\varkappa$ круто поднимается от воды, около 1% фенола достигает максимального значения *, после чего падает сначала круто, а затем медленно.

Абсолютная величина электропроводности невелика, однако у нас она больше, чем у Хауэлла, данные которого получены с высокой точностью. Что касается качественной стороны, то полученная им кривая совершенно подобна нашей, только у него положение максимума слегка сдвинуто к фенолу.

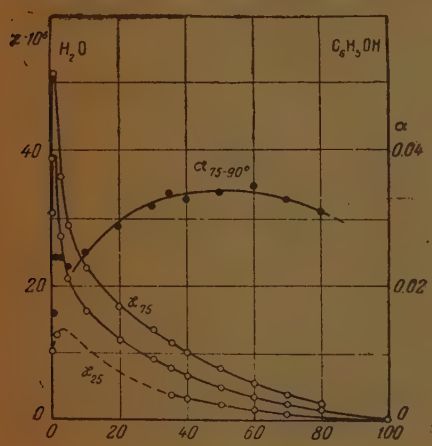


Рис. 1

В табл. 1 приведены значения температурного коэффициента α, удельной электропроводности $\varkappa$, вычисленные для интервала 75—90°:

$$\alpha = \frac{1}{\varkappa_{75}} \cdot \frac{\varkappa_{90} - \varkappa_{75}}{15}.$$

Кривая последнего имеет размытый максимум в области средних концентраций. Если, воспользовавшись цифровым материалом Хауэлла, подсчитать α между 60 и 70°, то получим аналогичную кривую. На основании кривой α трудно сделать вывод относительно состава соединения, которое можно было бы принять за электролит.

Образование гидратов в системе вода — фенол признается многими**.

* Острые максимумы у воды в данной (рис. 1) и в последующих системах (рис. 2 и 4) не являются сингулярными, так как не отвечают определенным соединениям. Они представляются острыми отчасти по условиям чертежа.

** Правда, В. Ф. Алексеев, много работавший с фенолом, отрицает существование гидратов [5].

Что касается состава их, то в этом вопросе нет полной ясности. Большинство авторов склонно считать, что фенол дает полугидрат; этот вывод вытекает, главным образом, из изучения диаграммы плавкости. Исследования же жидкой фазы приводят скорее к выводу о существовании моногидрата. Хауэлл придерживается последней точки зрения, основываясь на поведении температурных коэффициентов вязкости, плотности и электропроводности.

Нам кажется, что кривая последней лишена признаков, которые говорили бы определенно в пользу того или иного гидрата. Не исключено существование двух гидратов одинаковой прочности, чем и может быть объяснена размытость максимума. Повидимому, эти гидраты и являются электролитами в системе.

Система: вода — пиперидин

Относительно этой системы в доступной литературе не удалось найти никаких данных, кроме указания Генри [6], что пиперидин дает с водой моногидрат.

Лишь в самое последнее время двое из нас и В. Р. Хачатурян [7] детально исследовали систему вода — пиперидин в отношении ее плотности, внутреннего трения, поверхностного натяжения и показателя преломления. В результате этой работы делается вывод об образовании в жидкой фазе дигидрата пиперидина, находящегося в состоянии термической диссоциации.*

Электропроводность системы изучена не во всей области концентраций, так как концентрированные растворы, начиная с 70—80% пиперидина, обладали очень низкой проводимостью, лежавшей за пределами точности наших измерений.

В сообщении об электропроводности системы пиридин — вода [1] нами было обращено внимание на значительное влияние времени хранения, или «возраста» системы, на величину электропроводности. Аналогичные отношения были наблюдены и при изучении растворов пиперидина.

Первое измерение был сделано через сутки после приготовления системы, второе — через месяц и третье — через 2 месяца. Данные приведены в табл. 2 и на рис. 2.

Таблица 2

Мол. % $C_5H_{10}NH$	$\varkappa_0 \cdot 10^4$ по истечении 1 дн.	$\varkappa_0 \cdot 10^4$ по истечении 60 дн.	$\varkappa_{25} \cdot 10^4$	$\varkappa_{50} \cdot 10^4$	$\alpha_{0-25} \cdot 10^3$	$\alpha_{25-50} \cdot 10^3$	$\varkappa_0 \cdot \eta_0 \cdot 10^4$	$\varkappa_{25} \cdot \eta_{25} \cdot 10^4$	$\varkappa_{50} \cdot \eta_{50} \cdot 10^4$
1,0	1 633,4	—	2 525,0	4 275,2	—	—	—	25,5	24,5
2,0	2 000,0	2 130,0	3 720,0	5 021,0	30	14	68,2	44,7	35,1
5,0	1 200,0	1 240,0	2 025,0	2 820,0	25	16	79,8	38,5	25,0
10,0	463,2	478,4	800,0	1 100,0	26	15	53,6	24,6	13,8
15,0	186,5	191,2	328,0	510,4	29	22	29,1	12,8	7,73
20,0	43,2	47,2	152,2	250,4	88	26	8,68	7,26	4,44
25,0	16,3	17,5	82,0	150,3	146	33	3,62	4,19	2,80
30,0	10,8	12,0	62,5	113,2	167	33	2,41	3,44	2,19
35,0	8,8	10,1	39,9	69,8	120	30	2,18	2,17	1,36
40,0	6,0	7,1	23,0	40,5	90	30	1,42	1,18	0,75
45,0	4,5	5,2	15,1	25,8	75	29	0,96	0,71	0,44
50,0	2,6	3,4	9,1	15,2	67	27	0,55	0,39	0,25
60,0	0,84	1,5	3,4	5,9	53	27	0,17	0,115	0,081
70,0	0,15	0,3	0,57	0,88	36	22	0,041	0,115	0,080

Как видно из таблицы, абсолютное изменение электропроводности во времени наиболее велико для разбавленных растворов; если же говорить

* Такой же вывод может быть сделан и на основании работы В. П. Фронтасьева [21], изучившего теплопроводность системы.

об относительном повышении ее, то концентрированные растворы оказываются наиболее непостоянными. По сравнению с системой пиридин — вода относительное изменение электропроводности со временем очень невелико.

При всех условиях изотерма проводимости выражается плавной кривой с очень крутым максимумом при 2% пиперидина. Обращает на себя внимание необычайно высокая электропроводность ряда растворов, приближающая систему к растворам сильных неорганических электролитов. Нужно заметить, что константа диссоциации пиперидина $K \approx 10^{-3}$ [8]. Пиперидин — самое сильное из наиболее изученных органических оснований.

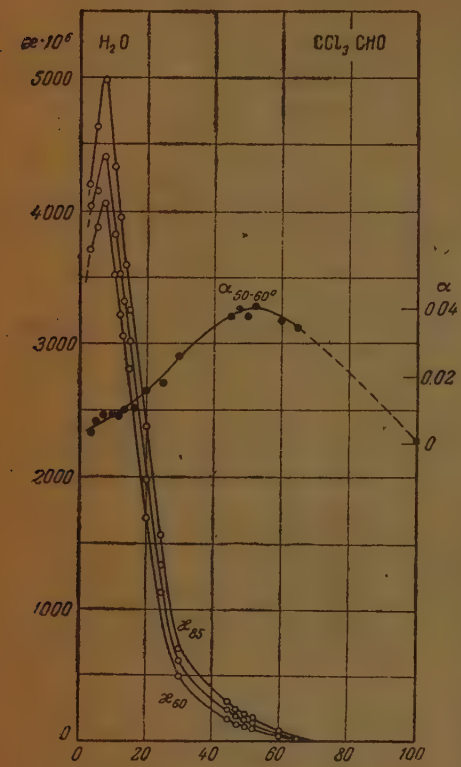


Рис. 2

Обладая чрезвычайно высокой максимальной проводимостью, система имеет исключительный по величине (для водных растворов) температурный коэффициент (α_{0-25}), достигающий для 30%-ного раствора значения 0,167.

Кривые α, изображенные на рис. 2, отчетливо указывают на образование дигидрата, в согласии с упомянутыми данными измерений других свойств системы.

Значения, полученные в цитированной нашей работе [7] для внутреннего трения η и плотности d, позволили нам произвести расчеты «приведенной» электропроводности ($\varkappa_{\text{прив}} = \varkappa \cdot \eta$) и молекулярной

$$\mu = \frac{100M}{pd}\varkappa,$$

где M — молекулярный вес электролита; p — его весовой процент.

Мы получили два ряда цифр: один — принимая, что электролитом является пиперидин, другой — в предположении, что электролитом является вода.

Как видно из табл. 3, «приведенная» электропроводность, например при 25°, сохраняет общий вид изотерм удельной электропроводности, отличаясь от нее лишь небольшой «областью перегибов», обусловленной максимумом вязкости при 33% мол. Во всяком случае, даже в этой области эффект падения удельной электропроводности «перекрывает» возрастание вязкости, и кривая «приведенной» электропроводности не имеет максимума.

Из табл. 3 следует, что молекулярная электропроводность пиперидина в воде превосходит молекулярную электропроводность воды, растворенной в пиперидине (при больших разведениях), почти в 100 раз. (Соответственно этому масштаб правой части рис. 3, на котором представлены молекулярные электропроводности, увеличен по оси ординат в 100 раз.) Несмотря на то, что форма первой кривой (электролит $C_5H_{10}NH$) напоминает «нормальную», обе они, согласно взглядам М. И. Усановича [20], должны быть признаны «аномальными». Это приводит к выводу,

Таблица 3

Мол. % $C_5H_{10}NH$	Электролит $C_5H_{10}NH$		Электролит H_2O	
	разведение (литры)	μ_{25}	разведение (литры)	$\mu_{25} \cdot 10^2$
1,0	1,860	4,696	0,0190	4,7947
2,0	0,976	3,632	0,0199	7,4107
5,0	0,436	0,8824	0,0229	4,6444
10,0	0,255	0,2039	0,0283	2,2663
15,0	0,195	0,06408	0,0345	1,1310
20,0	0,166	0,02524	0,0414	0,6309
25,0	0,148	0,01214	0,0494	0,4048
30,0	0,137	0,00854	0,0586	0,3660
35,0	0,128	0,00512	0,0691	0,2758
40,0	0,122	0,00281	0,0815	0,1875
45,0	0,118	0,00177	0,0962	0,1452
50,0	0,114	0,00104	0,1140	0,1037
60,0	0,108	0,00037	0,1631	0,0554
70,0	0,105	0,00006	0,2541	0,0140

что электролитом в системе являются не компоненты, а их соединение (гидрат пиперидина).

Система: вода—хлораль

Эта система наиболее интересна из изученных нами.

Диаграмма плавкости ее была исследована ван-Россемом [9], обнаружившим существование геми-, моно- и гептагидрата хлораля. Н. С. Курнаков и Н. Н. Ефремов [10] подвергли систему тщательному исследованию в отношении плотности и вязкости. На изотермах внутреннего трения

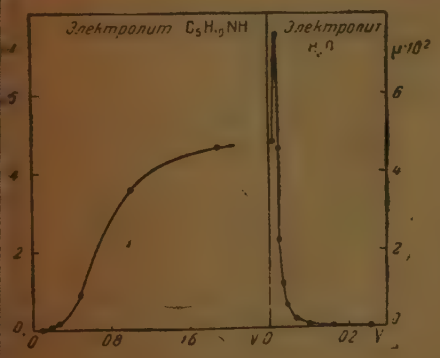


Рис. 3

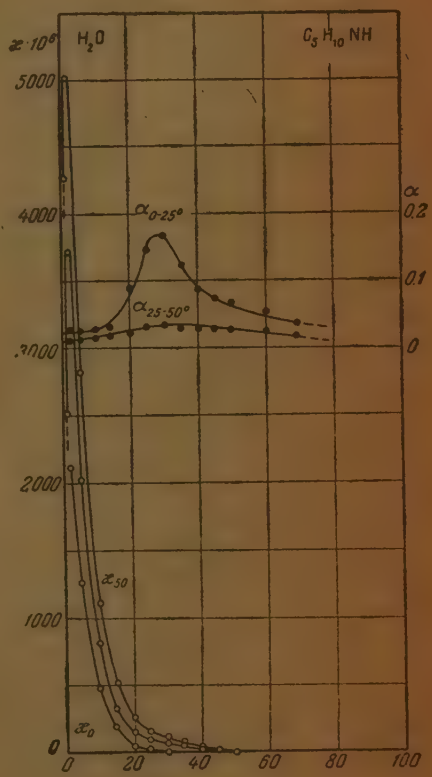


Рис. 4

отражается только образование монохлоральгидрата. Образование хлоральгидрата нашло свое отражение и на изотермах поверхностного натяжения, измеренного при 50 и 75° одним из нас и Р. В. Мерцлиным [1, 19].

Согласно Энклаару [11], слабые растворы хлоральгидрата обладают заметной проводимостью.

Мы измерили электропроводность при 50, 60 и 85°. Полученные данные представлены в табл. 4 и на рис. 4.

Таблица 4

Мол. % CCl_3CHO	$\varkappa_{50}\cdot10^6$	$\varkappa_{60}\cdot10^6$	$\varkappa_{85}\cdot10^6$	$\alpha_{50-60}\cdot10^4$	$\alpha_{60-85}\cdot10^4$	$\varkappa_{50}\cdot\eta_{50}\cdot10^6$	$\varkappa_{60}\cdot\eta_{60}\cdot10^6$	$\varkappa_{85}\cdot\eta_{85}\cdot10^6$
3,0	3 720,0	4 042,0	4 442,2	36	39	—	—	—
5,0	3 888,0	4 157,0	4 630,0	71	46	40,0	38,4	25,4
7,0	4 060,0	4 415,0	4 974,0	87	50	—	—	—
10,0	3 514,0	3 835,0	4 334,0	91	52	60,5	53,4	36,5
12,0	3 220,0	3 514,0	3 942,0	91	49	—	—	—
13,5	3 048,0	3 324,0	3 586,0	100	45	—	—	—
15,0	2 822,0	3 022,0	3 245,0	110	45	75,5	63,1	38,2
20,0	1 690,0	1 970,0	2 370,0	160	60	70,4	60,8	38,2
25,0	1 128,0	1 334,0	1 550,0	180	65	—	—	—
30,0	485,5	612,4	688,8	260	50	42,5	35,3	16,5
45,0	178,8	246,4	306,4	380	90	29,3	22,4	8,7
47,5	133,2	186,6	230,0	400	130	23,1	16,7	6,1
50,0	110,5	152,0	202,5	380	130	18,3	13,1	5,0
52,5	88,6	124,8	176,4	410	160	—	—	—
60,0	36,5	50,0	70,0	370	160	4,2	3,0	1,3
65,0	12,7	17,2	—	350	—	—	—	—
75,0	0,39	—	—	—	—	—	—	—
100,0	0,083	—	0,085	7	—	—	—	—

Принимая во внимание очень высокую вязкость 50%-ной смеси и относительную прочность хлоральгидрата, можно было ожидать появления минимума на изотерме электропроводности в области отношения компонентов 1:1. Однако изотермы $\varkappa$ при всех температурах выражаются кривыми с максимумом на 7% хлораля и точкой перегиба на 40—50%.

Абсолютные значения проводимости со стороны воды очень велики и почти не уступают проводимости растворов пиперидина. Не исключена возможность, что это зависит от HCl и $CHCl_2COOH$, которые, по Кетцу, [12] могут присутствовать в растворах хлоральгидрата вследствие гидролиза.

Температурный коэффициент, наоборот, оказался очень низким, хотя и можно было рассчитывать на сильное возрастание электропроводности с температурой вследствие значительного падения вязкости. В интер-

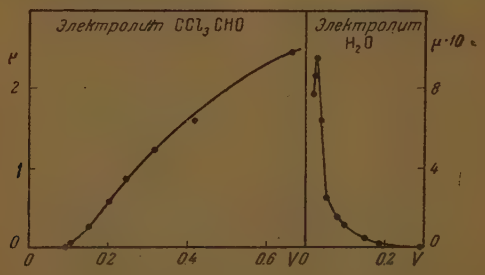


Рис. 5

вале температур 60—85° значение коэффициента непрерывно растет по мере увеличения концентрации хлораля, вплоть до 60% и, вероятно, еще выше.

Воспользовавшись указанными данными Н. С. Курнакова и Н. Н. Ефремова для вязкости системы, мы подсчитали «приведенную» электропроводность $\varkappa\cdot\eta$; оказалось, что температурный коэффициент ее для всех концентраций имеет отрицательное значение.

Изотермы молекулярной электропроводности (см. табл. 5 и рис. 5) по своей общей форме подобны таковым для системы вода — пиперидин. Электролитом, по всей вероятности, является гидрат хлораля.

Таблица 5

Мол. % CCl_3CHO	Электролит CCl_3CHO		Электролит H_2O	
	разведение (литры)	μ_∞	разведение (литры)	$\mu_\infty \cdot 10^3$
3,0	0,67	2,4900	0,021	7,72
5,0	0,42	1,6420	0,022	8,65
7,0	0,31	1,2600	0,023	9,50
10,0	0,24	0,8460	0,027	9,40
12,0	0,216	0,6950	0,029	9,48
13,5	0,200	0,6100	0,031	9,50
15,0	0,182	0,5140	0,032	9,10
20,0	0,153	0,2580	0,038	6,45
25,0	0,135	0,1520	0,045	5,10
30,0	0,123	0,0597	0,053	2,56
45,0	0,105	0,0188	0,086	1,54
47,5	0,103	0,0137	0,093	1,24
50,0	0,102	0,0113	0,102	1,13
52,5	0,101	0,0089	0,111	0,98
60,0	0,099	0,0036	0,1	0,54
65,0	0,098	0,0013	0,182	0,23
75,0	0,097	0,00004	0,291	0,01

Обсуждение результатов

Начиная с первых работ по проводимости двойных жидких систем и растворов, составленных из непроводящих компонентов, значительная часть исследователей приходит к единодушному заключению, что возникновение электропроводности в таких системах тесно связано с образованием химических соединений между компонентами. Самое же толкование отдельных элементов диаграмм состав — электропроводность было весьма разноречиво.

Ясность в эти вопросы внесло рассмотрение диаграмм в свете учения Н. С. Курнакова о сингулярной точке, систематическое исследование систем рационального типа [1] и теоретическое построение кривых чисто топологическим путем [13]. Эти работы показали, что только положение минимумов на изотермах электропроводности и максимумов на кривых температурных коэффициентов связано с составом образующегося химического соединения. Положение же и величина максимума на кривой электропроводности определяются совокупностью свойств растворов и компонентов.

Результаты изучения рациональных систем в свою очередь обеспечили возможность правильного подхода к изучению гораздо более распространенного случая иррациональных систем.

Неясным остается вопрос о поведении систем с несколькими химическими соединениями, ибо в них только одно из соединений играет доминирующую роль, определяя форму изотерм электропроводности и кривых температурных коэффициентов. Как пример из водных систем можно указать на систему: вода—этилендиамин, изученную одним из нас [14].

Для возникновения проводящих растворов из непроводящих компонентов необходимо, чтобы последние обладали различными химическими функциями, например кислыми и основными — в самом широком смысле. Проводя последовательно этот взгляд, Кендалл [15] показал, что чем больше, в указанном смысле, различие между компонентами, тем выше проводимость системы. Многочисленные работы других авторов, проведенные

на самых разнообразных объектах, целиком подтверждают это. Так как электропроводность является необычайно чувствительным свойством, позволяющим обнаруживать самые тонкие процессы, происходящие в системе, не исключена возможность обнаружения электропроводности в случаях, когда все остальные методы исследования окажутся не в состоянии обнаружить химического взаимодействия. Кривая температурных коэффициентов электропроводности для таких систем должна иметь в лучшем случае тот размытый максимум, который наблюдается для системы вода—фенол.

С точки зрения возможности взаимодействия между водой и фенолом условия явно неблагоприятны, так как оба компонента обладают амфотерными свойствами. Правда, у фенола кислотная функция выражена несколько сильнее; константа диссоциации фенола в воде — порядка 10^{-10}.

Если говорить о механизме проводимости системы, то, учитывая амфотерность фенола, можно вполне согласиться со схемой диссоциации гидрата (пусть, моногидрата), которую дает Хауэлл [4]:

$$C_6H_5OH_2 + OH' \rightleftarrows C_6H_5OH \cdot H_2O \rightleftarrows C_6H_5O' + H_3O^{\cdot}.$$
$$\downarrow\uparrow$$
$$C_6H_5OH + H_2O$$

Здесь преобладает диссоциация кислотного типа.

В системе с пиперидином вода ведет себя как кислота, и образуется прочный, легко ионизирующий гидрат:

$$C_5H_{10}NH + H_2O \rightleftarrows C_5H_{10}NH \cdot H_2O \rightleftarrows C_5H_{10}NH_2^{\cdot} + OH'.$$

Напомним, что на основании температурного коэффициента электропроводности и данных по ряду других свойств можно заключить только об образовании дигидрата. Существование моногидрата не обнаружено. Однако присоединение второй молекулы воды вряд ли может внести изменение в рассматриваемую схему.

Результаты, полученные для хлораля, наиболее трудны для толкования. Как и фенол, хлораль обладает амфотерными свойствами и легко вступает в соединения с кислотами и с основаниями [12]; с последними гораздо легче, ибо кислотные свойства у него выражены сильнее. Следовательно, схема диссоциации должна выглядеть приблизительно так же, как у фенола:

$$CCl_3COH_2^{\cdot} + OH' \rightleftarrows CCl_3CHO \cdot H_2O \rightleftarrows CCl_3CO' + H_3O^{\cdot}$$
$$\downarrow\uparrow$$
$$CCl_3CHO + H_2O$$

Но в таком случае непонятна высокая электропроводность растворов хлораля, так как при заметной диссоциации в обоих направлениях растворы должны иметь ничтожную проводимость. Если предположить у хлораля или у его гидрата только проявление кислотных функций по отношению к воде, то схема диссоциации может быть представлена так:

$$CCl_3CHO \cdot H_2O + 2H_2O \rightleftarrows CCl_3CHO_2'' + 2H_3O^{\cdot},$$

или проще:

$$CCl_3CHO \cdot H_2O \rightleftarrows CCl_3CHO_2'' + 2H^{\cdot}$$

Если диссоциация идет исключительно по данной схеме, то это вполне обеспечивает высокую проводимость. Распад молекулы на три иона хорошо согласуется с криоскопическими измерениями А. Д. Коряковцевой [16], давшими для очень разбавленных растворов изотонический коэффициент, близкий к трем. Но, с другой стороны, эти измерения противо-

речат наблюдениям Бекмана [17] и Брунера [18], нашедших для хлоральгидрата в воде нормальный молекулярный вес. Кроме того, при последней схеме диссоциации водные растворы хлоральгидрата должны иметь очень низкие значения pH, чего в действительности не наблюдается.

Выводы

1. Измерена электропроводность и подсчитаны ее функции для систем, образованных водою с фенолом, пиперидином и хлоралем, в зависимости от температуры.

2. Полученные результаты сопоставлены с другими свойствами систем.

3. Обращено внимание на ненормальное поведение растворов хлораля.

Казанский филиал Академии Наук СССР и
Молотовский госуниверситет

Поступила
22.XI. 1946 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Трифонов, Изв. Пермск. биол. ин-та 7, в. 7—8, 343, 1931.
2. O. Howell, Proc. Roy. Soc. 137, 418, 1932.
3. O. Howell, Trans. Farad. Soc. 28, 912, 1932.
4. O. Howell a. C. Handford, Trans. Farad. Soc. 29, 640, 1933.
5. В. Ф. Алексеев, ЖРФ-ХО 15, 412, 1883.
6. Henry, Beilstein, 4, 4, 1899.
7. Б. Я. Тейтельбаум, Н. А. Трифонов и В. Р. Хачатурян, Журн. физ. хим. 21, 517, 1947.
8. Bredig, Z. phys Chem. 13, 289, 1894.
9. Van-Rossem, Z. phys. Chem. 61, 681, 1908.
10. Н. С. Курнаков и Н. Н. Ефремов, ЖРФ-ХО. 45, 329, 1913; Z. phys. Chem. 85, 401, 1913.
11. Enklaar, Rec. trav. chim. 24, 419, 1905.
12. Kötz, Beilstein 1, 616, 1918.
13. Н. А. Трифонов, ibid.; С. И. Чербов, Изв. Ин-та физ.-хим. анализа, в. 1, 659, 1926; Н. К. Воскресенская, Уч. зап. Сар. гос. ун-та 6, в. 3, 227, 1927; Изв. ин-та физ.-хим. анализа 4, 160, 1928; Н. А. Трифонов и В. Ф. Усть-Качкинцев, Журн. физ. хим. 9, 1215, 1934.
14. В. Ф. Усть-Качкинцев, Журн. физ. хим. 10, 1391, 1934.
15. J. Kendall a. P. Oruss, J. Am. Chem. Soc. 43, 7, 724, 1888.
16. Н. А. Трифонов, ibid., 366.
17. Beckmann, Z. phys. Chem. 2, 124, 1888.
18. Bruner, Z. phys. Chem. 45, 380, 1903.
19. Н. А. Трифонов и Р. В. Мерцлин, Изв. сект. физ.-хим. анализа 12, 139, 1940.
20. М. И. Усанович, Acta phycochimica URSS 2, 239, 1935.
21. В. П. Фронтасьев, Журн. физ. хим. 20, 91, 1946.

РАСТВОРИМОСТЬ ГАЗОВ В ЖИДКОСТЯХ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

М. Г. Гоникберг

Количество работ, посвященных определению растворимости газов жидкостях при высоких давлениях, невелико, что объясняется прежде сего значительной сложностью эксперимента. Тем не менее, в результате ряда исследований [1] мы в настоящее время располагаем данными, озволяющими проверить те или иные теоретические положения, чтобы конечном счете подойти хотя бы к приближенному предвычислению знаений растворимости.

Кричевским и Казарновским [2] было выведено следующее уравнение ля бесконечно разбавленных растворов газов в жидкостях под давлением:

$$RT \ln \frac{f_2}{N_2} = RT \ln k + \int_{P_1^0}^{P} \bar{V}_2 dP = RT \ln k + \bar{V}_2 (P - P_1^0), \quad * \qquad (1)$$

де f_2 — летучесть газа: N_2 — его молярная доля в жидком раствоpе; $\bar{V}_2$ — парциальный моляоный объем; P_1^0 — упругость насыщенного пара истого растворителя; P — общее давление; k — константа Генри.

Уравнение (1) было проверено его авторами на экспериментальных данных о растворимости водорода и азота в воде [3, 4] при давлении до 000 атм и ряда других систем. Было установлено, что оно вполне удовлетворительно описывает изменение растворимости газов с давлением. Впоследствии, однако, выяснилось, что получаемые при расчете по уравнению 1) значения (постоянные) величин $\bar{V}_2$ в большинстве случаев значительно еньше истинных парциальных молярных объемов этих газов, определенных дилатометрически при $P = 1$ атм **.

Автором настоящей работы было предложено [8] уравнение, базирующееся на теории регулярных растворов, разработанной Гильдебрандом 5], с заменой в выводах последнего молярных объемов на парциальные олярные объемы (на возможность этой замены указывал и Гильдебранд). Ниже будут даны некоторые выводы, следующие из этого уравнения, и оказана их приложимость к имеющимся экспериментальным данным.

Основное уравнение теории регулярных растворов имеет вид:

$$\ln \frac{a_2}{N_2} = \frac{V_2}{RT} \left(\frac{N_1 V_1}{N_1 V_1 + N_2 V_2} \right)^2 \left[\left(\frac{\Delta E_2}{V_2} \right)^{1/2} - \left(\frac{\Delta E_1}{V_1} \right)^{1/2} \right]^2, \qquad (2)$$

де a_2 — активность компонента раствора; ΔE — энергия испарения.

Гильдебрандом было показано, что для чистых неполярных компонентов раствора в большом интервале температур с некоторым приближением

$$\Delta E = -\frac{a}{V},$$

---

* Если принять $\bar{V}_2$ не зависящим от давления

** В дальнейшем «кажущийся» парциальный молярный объем, находимый по уравнению (1), будет обозначаться $\bar{V}_2^*$ в отличие от истинного парциального молярного объема $\bar{V}_2$.

где a — константа уравнения ван-дер-Ваальса. Таким образом, в квадратных скобках правой части (2) написана разность квадратных корней внутренних давлений компонентов раствора.

Известно, что в случае подчинения закону Рауля растворимость газа в жидкости может быть приближенно вычислена посредством экстраполяции упругости насыщенного пара сжиженного газа P_2^0 (или f_2^0) выше критической температуры. Следовательно,

$$a_2 = \frac{f_2}{f_2^0}, \tag{3}$$

где величина f_2^0 экстраполирована до температуры T.

Напишем теперь уравнение (2) для газа, растворенного в жидкости, заменив V_2 на $\overline{V}_2$ (парциальный молярный объем растворителя может быть принят равным его молярному объему):

$$\ln \frac{f_2}{N_2} = \ln f_2^0 + \frac{\overline{V}_2}{RT}\left(\frac{N_1V_1}{N_1V_1+N_2\overline{V}_2}\right)^2\left[\left(\frac{\Delta E_2}{\overline{V}_2}\right)^{1/2} - \left(\frac{\Delta E_1}{V_1}\right)^{1/2}\right]^2. \tag{4}$$

В очень разбавленном растворе при $P = 1$ атм $\left(\frac{N_1V_1}{N_1V_1+N_2\overline{V}_2}\right)^2 \approx 1$;

$$-\ln N_2 = \ln f_2^0 + \frac{\overline{V}_2}{RT}\left[\left(\frac{\Delta E_2}{\overline{V}_2}\right)^{1/2} - \left(\frac{\Delta E_1}{V_1}\right)^{1/2}\right]^2 = \ln k. \tag{5}$$

Таким образом, константа Генри легко может быть вычислена.

Будем считать в первом приближении, что $\overline{V}_2$ и $\left(\frac{\Delta E_2}{\overline{V}_2}\right)^{1/2} - \left(\frac{\Delta E_1}{V_1}\right)^{1/2}$ не зависят от давления и состава, а экстраполированные выше $T_{\text{крит.}}$ значения $F^0{}_2$ не зависят от давления. Тогда при $P \gg P^0{}_1$

$$RT\left(\ln \frac{a_2}{N_2}\right)_{P,\ N_2} = RT\left(\ln \frac{a_2}{N_2}\right)_{P=1,\ N_2} + \overline{V}_2P = RT\left(\ln \frac{a_2}{N_2}\right)_{P=1} + \overline{V}_2 \cdot P\ *, \tag{6}$$

$$\ln \frac{f_2}{N_2} = \ln f_2^0 + \frac{\overline{V}_2}{RT}\left(\frac{N_1V_1}{N_1V_1+N_2\overline{V}_2}\right)^2\left[\left(\frac{\Delta E_2}{\overline{V}_2}\right)^{1/2} - \left(\frac{\Delta E_1}{V_1}\right)^{1/2}\right]^2 + \frac{\overline{V}_2P}{RT}. \tag{7}$$

Рассмотрим переход от бесконечно разбавленного раствора при $P = 1$ атм (уравнение (5)) к раствору с конечной, но малой концентрацией растворенного газа при давлении $P \gg P^0{}_1$ (уравнение (7)). Вычитая (7) из (5), получаем

$$\ln k - \ln \frac{f_2}{N_2} = \frac{\overline{V}_2}{RT}\left[1 - \left(\frac{N_1V_1}{N_1V_1+N_2\overline{V}_2}\right)^2\right]\cdot\left[\left(\frac{\Delta E_2}{\overline{V}_2}\right)^{1/2} - \left(\frac{\Delta E_1}{V_1}\right)^{1/2}\right]^2 - \frac{\overline{V}_2P}{RT}. \tag{8}$$

Раскрывая первые квадратные скобки в правой части (8), получаем с некоторым приближением (учитывая, что $N_2\overline{V}_2 \ll N_1V_1$ и $N_2 \simeq \frac{1}{k}P$)

$$\ln \frac{N_2k}{f_2} = \frac{2\overline{V}_2^2P}{kV_1RT}\left[\left(\frac{\Delta E_2}{\overline{V}_2}\right)^{1/2} - \left(\frac{\Delta E_1}{V_1}\right)^{1/2}\right]^2 - \frac{\overline{V}_2P}{RT}. \tag{9}$$

---

* $\overline{V}_2$ — парциальный молярный объем растворенного газа при его равной нулю молярной доле.

Напишем теперь для сравнения (1) в той же форме

$$\ln \frac{N_2 k}{f_2} = -\frac{\overline{V}_2^* P}{RT}. \qquad (10)$$

Из сравнения (9) и (10) следует, что

$$\overline{V}_2^* = \overline{V}_2 - \frac{2\overline{V}_2^2}{kV_1}\left[\left(\frac{\Delta E_2}{\overline{V}_2}\right)^{1/2} - \left(\frac{\Delta E_1}{V_1}\right)^{1/2}\right]^2. \qquad (11)$$

Таким образом, зная истинный парциальный молярный объем растворенного газа при $P = 1$ атм, мы можем найти «кажущееся» его значение в уравнении (1) Кричевского и Казарновского и вычислить с его помощью растворимость газа в жидкости под давлением. При этом неожиданно оказалось возможным рассчитывать V_2^* и для растворов водорода и азота в воде, заменяя величину внутреннего давления воды на некоторую эмпирическую константу, находимую из (5).

В табл. 1 приведены некоторые значения $\overline{V}_2^*$, найденные по уравнению (11), сопоставленные с величинами $\overline{V}_2^*$, рассчитанными по уравнению (1) из экспериментальных данных о растворимости газов под давлением:

Таблица 1

«Кажущиеся» и истинные парциальные молярные объемы

Система	t° C	P_{max}	$\left(\frac{\Delta E_1}{\overline{V}_1}\right)^{1/2}$, $\left(\frac{кал}{см^3}\right)^{1/2}$	$\left(\frac{\Delta E_2}{\overline{V}_2}\right)^{1/2}$, $\left(\frac{кал}{см^3}\right)^{1/2}$	$\frac{1}{k} \cdot 10^6$	$\overline{V}_2$, см³	$\overline{V}_2^*$, см³ по ур. (1)	$\overline{V}_2^*$, см³ по ур. (11)
$H_2 - C_6H_6$ [7]	25	300	9,0 [6]	2,12**	2,5 [8]	36,3 [8]	22	21,9
$N_2 - C_6H_6$ [10]	30	300	9,0 [6]	4,0***	4,3 [8]	52,7 [8]	ок. 28	25,8
$H_2 - H_2O$ [3]	25	1 000	14,4*	2,96**	0,14 [3]	26 [9]	19,5	19,9
$N_2 - H_2O$ [4]	25	1 000	14,4*	5,27***	0,12 [4]	40 [9]	32,8	31,3

* Найдено из уравнения (5).
** Вычислено по константе уравнения ван-дер-Ваальса.
*** Среднее значение из вычисленного по константе уравнения ван-дер-Ваальса и полученного экстраполяцией летучести насыщенного пара азота.

Из рассмотрения табл. 1 очевидно, что по уравнению (11) можно приближенно находить значения «кажущихся» парциальных молярных объемов растворенных газов. Это, в свою очередь, позволяет производить предвычисление растворимости газов в жидкостях при высоких давлениях.

Для иллюстрации сказанного в табл. 2 приведены данные по растворимости водорода в бензоле при давлениях до 300 атм [7], а также азота в четыреххлористом углероде до давления 116 атм [11] и в воде до давления 1000 атм [4] при 25° С, сопоставленные с вычисленными по уравнению (11) значениями.

Данные табл. 2 показывают вполне удовлетворительную сходимость опытных значений растворимости водорода и азота в некоторых жидкостях под давлением с вычисленными по предложенным выше уравнениям.

В заключение укажем, что применение основного уравнения (7) к концентрированным растворам газов в жидкостях под давлением (например,

Таблица 2

Растворимость водорода в бензоле и азота в четыреххлористом углероде и воде

Система	P, атм	$N_2 \cdot 10^3$, опытн.	$N_2 \cdot 10^3$, вычисл.
$H_2 - C_6H_6$	50	12,4	12,3
	100	24,4	25,1
	300	70,8	71,3
$N_2 - CCl_4$	50	30,1	30,1
	80	47	47,4
	116	67	67,3
$N_2 - H_2O$	25	0,208	0,282
	100	1,015	1,020
	200	1,812	1,825
	300	2,455	2,507
	500	3,558	3,665
	800	4,909	5,144
	1 000	5,720	6,054

к системам водород — жидкий азот, водород — жидкий метан и т. п., также приводит к положительным результатам до известных пределов концентраций, характерных для каждой системы. Величины истинных парциальных молярных объемов растворенного водорода, вычисляемые по упомянутому уравнению путем подстановки в него экстраполированных значений f_2^0, оказываются близкими к экспериментально найденным величинам парциальных молярных объемов водорода в других жидкостях.

В заключение выражаю искреннюю признательность И. Р. Кричевскому за советы и интерес к настоящей работе.

Выводы

Имеющиеся экспериментальные данные по растворимости водорода и азота в неполярных жидкостях и в воде под давлением могут быть удовлетворительно интерпретированы и приближенно рассчитаны с помощью предложенных уравнений, базирующихся на теории регулярных растворов.

Эти уравнения позволяют также по величине истинного парциального молярного объема растворенного газа при $P = 1$ атм найти значение «кажущегося» парциального молярного объема в известном уравнении Кричевского — Казарновского.

Академия Наук СССР
Институт органической химии
Лаборатория сверхвысоких давлений

Поступила
26.X.1946

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Bridgman, Rev. Modern Phys. 18, 1, 1946 (обзор).
2. И. Р. Кричевский, Я. С. Казарновский, Журн. физ. хим. 6, 1320, 1935.
3. R. Wiebe, V. L. Gaddy, J. Am. Chem. Soc. 56, 76, 1934.
4. R. Wiebe, V. L. Gaddy, C. Heins, J. Am. Chem. Soc. 55, 947, 1933.
5. М. Г. Гоникберг, Журн. физич. хим. 14, 582, 1940.
6. Д. Г. Гильдебранд, Растворимость неэлектролитов, ГОНТИ, 1938.
7. В. В. Ипатьев, М. И. Левина, Журн. физ. хим. 6, 632, 1935.
8. I. Horiuti, Sci. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo 17, 347, 1931.
9. И. Р. Кричевский, А. А. Ильинская, Журн. физ. хим. 19, 621, 1945.
10. P. Miller, B. F. Dodge, Ind. Eng. Chem. 32, 434, 1940.
11. K. Frolich, E. J. Tauch, J. I. Hogan, A. A. Peer, Ind. Eng. Chem. 23, 458, 1931.

К ТЕРМОДИНАМИКЕ РАСТВОРИМОСТИ В ТРОЙНЫХ ВОДНЫХ СОЛЯНЫХ СИСТЕМАХ

О ТЕМПЕРАТУРНЫХ КОЭФФИЦИЕНТАХ РАСТВОРИМОСТИ

Н. К. Воскресенская и Г. Н. Янковская

Как известно, расчет растворимости на основании термодинамических уравнений до сих пор возможен лишь в некоторых простейших случаях, так как необходимо знание абсолютных коэффициентов активности. Более доступно вычисление температурных коэффициентов растворимости, для которых было предложено почти одновременно несколько уравнений [1, 2, 3, 4, 5].

Однако эти наиболее общие уравнения требуют знания парциальных упругостей пара растворенного вещества или растворителя; более новое уравнение Ланге [6], ограничивающееся лишь областью мало растворимых солей, включает производную осмотического коэффициента или коэффициента активности по концентрации. Вследствие этого практически обычно используется лишь общеизвестное приближенное уравнение, полученное авторами всех указанных уравнений при некоторых допущениях. В применении к солям это приближенное уравнение имеет вид

$$\frac{d \ln S}{dT} = -\frac{\lambda_S}{nRT^2}, \qquad (1)$$

где S — растворимость в мольных долях, T — абсолютная температура; λ_S — последняя теплота растворения при применении термохимического правила знаков (т. е. теплота растворения в насыщенном растворе, предельное значение дифференциальных теплот растворения). По характеру лежащих в его выводе допущений оно применимо количественно лишь к весьма мало растворимым солям.

В применении к легко растворимым солям это уравнение дает только знак относительного температурного коэффициента растворимости, и даже параллелизм между величинами температурного коэффициента растворимости и последней теплоты растворения соблюдается далеко не всегда (см., например, [4]).

Мы коснемся применимости уравнения (1) к тройным системам, т. е. рассмотрим соотношение между характером изменений температурного коэффициента растворимости и теплоты растворения, вызываемых присутствием в растворителе второй соли. Эти соотношения определяют относительное расположение изотерм растворимости в полях кристаллизации или ход политерм растворимости для разрезов тройных систем.

Как было показано ранее Н. К. Воскресенской и К. С. Пономаревой [7], изучившими 26 комбинаций солей, теплота растворения соли может изменяться под влиянием другой соли с общим ионом в ту или другую сторону, в зависимости от природы обеих солей, концентрации и температуры. Однако их данных недостаточно для суждения о характере изменения теплоты растворения вблизи насыщения, так как они изучали теплоты растворения для одной, и притом незначительной, концентрации (3 мол. соли/1000 мол. H_2O) растворяемой соли.

За полным отсутствием соответствующих данных мы исследовали при 25° теплоты растворения в системе $K_2SO_4 - MgSO_4 - H_2O$ полностью

и частично в системе $MgCl_2$ — $MgSO_4$ — H_2O и сопоставили их с литературными данными по растворимости. В первой системе образуется в затронутом нами интервале температур двойная соль — шёнит ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$), во второй — низшие гидраты $MgSO_4$.

Мы получили экспериментально ряд кривых интегральных теплот растворения K_2SO_4, растворяемого в растворах $MgSO_4$ различных концентраций, иначе говоря, ряд разрезов через концентрационный треугольник K_2SO_4 — $MgSO_4$ — H_2O, параллельных стороне K_2SO_4.

Измерения производились в калориметре с изотермической оболочкой. Для K_2SO_4 можно было определять интегральные теплоты растворения непосредственно, не прибегая к промежуточным.

По окончании опыта растворения определялась теплоемкость полученного раствора методом электрического нагрева. Более подробно методика описана нами ранее [8, 9].

Полученные данные представлены в табл. 1 и графически на рис. 1, на котором по оси абсцисс отложена концентрация в $\frac{\text{мол. } K_2SO_4}{1000 \text{ мол. } H_2O}$, а сбоку каждой кривой указана концентрация $MgSO_4$ в растворителе. В нижней части чертежа нанесена кривая теплот растворения K_2SO_4 в чистой воде (по данным К. П. Мищенко и М. З. Прониной [10]).

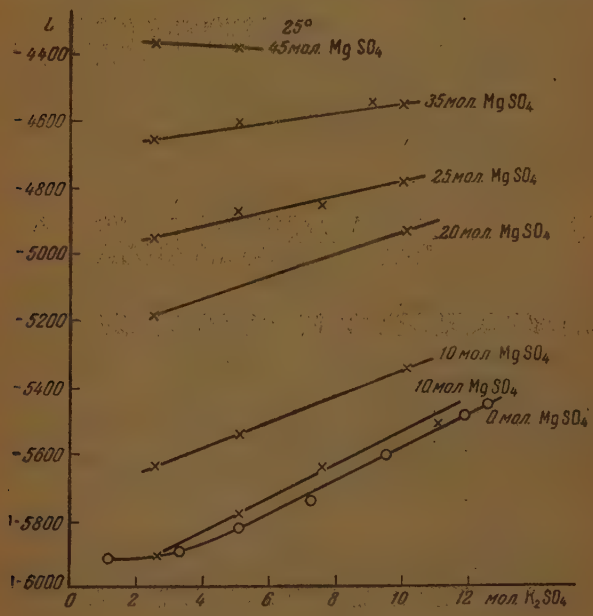


Рис. 1

Как видно из чертежа, с повышением концентрации $MgSO_4$ отрицательный тепловой эффект растворения K_2SO_4 уменьшается, и намечается тенденция к более пологому ходу кривых.

Не останавливаясь на причинах подобного изменения теплоты растворения, отметим лишь, что оно может быть связано в данном случае не только с изменением квази-кристаллической структуры воды, на которое мы указывали в наших прежних работах [7, 8, 9], но и с неполной электролитической диссоциацией и комплексообразованием, признаваемыми рядом автором в растворах сульфатов, особенно двухвалентных металлов.

С помощью полученных данных и наших прежних данных для теплоты растворения $MgSO_4.7H_2O$ в воде [11], а также данных Мищенко и Прониной для K_2SO_4 [10] мы рассчитали теплоту растворения $MgSO_4.7H_2O$ в растворах K_2SO_4 таких концентраций, чтобы окончательная концентрация K_2SO_4, полученная после растворения $MgSO_4.7H_2O$, соответствовала 5 и 10 мол. на 1000 мол. H_2O.

Таблица 1

Теплота растворения K_2SO_4 в растворах $MgSO_4$; 25°

Состав получ. р-ра, мол./1000 мол. H_2O		L	Число измерений	Максимальное отклонение от среднего в %
$MgSO_4$	K_2SO_4			
4,91	2,496	—5 920	1	—
4,91	4,996	—5 780	2	0,31
4,91	7,489	—5 640	3	0,41
4,91	9,987	—5 510	3	0,33
10,0	2,50	—5 630	1	—
9,818	4,997	—5 540	2	0,23
9,818	9,997	—5 350	2	0,32
10,71	2,50	—5 550	2	0,31
19,613	2,501	—5 170	2	0,41
19,613	4,989	—5 176	2	0,29
19,90	9,993	—4 930	3	0,30
25,00	2,496	—4 940	2	0,00
25,00	5,006	—4 890	2	0,20
25,00	7,503	—4 840	2	0,25
25,00	9,992	—4 780	2	0,07
25,00	12,51	—4 632	3	0,71
35,00	2,481	—4 640	3	0,38
35,00	5,003	—4 610	1	—
35,00	9,910	—4 550	3	0,35
45,00	2,441	—4 360	3	0,85
45,00	5,001	—4 380	2	1,8

Расчет был произведен по формуле

$$L'_{Mg\cdot 7} = \frac{a_{Mg} L_{Mg\cdot 7} + a_K L'_K - a_K L_K}{a_{Mg}}, \qquad (2)$$

где L с индексами обозначает интегральные теплоты растворения: $L_{Mg\cdot 7}$ — $MgSO_4.7H_2O$ для концентрации a_{Mg} (a_{Mg}—число мол. $MgSO_4$ на 1000 мол. H_2O) при растворении в воде; $L'_{Mg\cdot 7}$ — $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ для концентрации a_{Mg} при растворении его в растворе, содержащем $\frac{a_K \text{ мол. } K_2SO_4}{(1000-7a_{Mg}) \text{ мол. } H_2O}$; L'_K — — K_2SO_4 для концентрации a_K K_2SO_4 при растворении в растворе, содержащем $\frac{a_{Mg} \text{ мол. } MgSO_4}{1000 \text{ мол. } H_2O}$; L_K — K_2SO_4 для концентрации a_K молей K_2SO_4 в $(1000-7a_{Mg})$ молей H_2O, при растворении в воде.

Полученные данные приведены в табл. 2 и графически изображены на рис. 2 (две верхние кривые; третья кривая — теплота растворения $MgSO_4$. $7H_2O$ в воде). Рассчитанные величины отражают ошибки трех рядов измерений ($L_{Mg\cdot 7}$, L_K, L'_K), что следует иметь в виду при рассмотрении верхних кривых рис. 2.

Таблица 2

Интегральная теплота растворения $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ в растворах K_2SO_4

Состав получ. р-ра, мол./1000 мол. H_2O		L	Состав получ. р-ра, мол./1 000 мол. H_2O		L
K_2SO_4	$MgSO_4$		K_2SO_4	$MgSO_4$	
5	5	—4 205	10	5	—4 108
5	10	—4 230	10	10	—4 050
5	20	—4 300	10	20	—4 080
5	25	—4 240	10	25	—4 180
5	35	—4 400	10	35	—4 310
5	45	—4 590			

Отрицательная теплота растворения $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ под влиянием K_2SO_4 оказывается уменьшенной*.

Далее мы вычислили теплоту растворения шёнита $L_ш$ в двух растворах $MgSO_4$ для концентраций, отвечающих насыщению шёнитом при 25°.

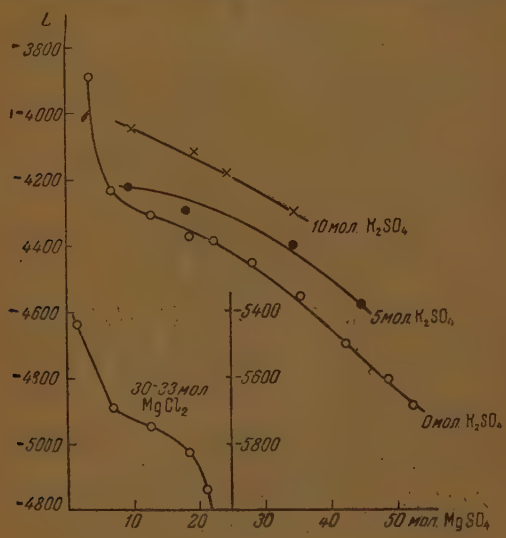


Рис. 2

Концентрации растворов, получающихся после растворения шёнита в растворах $MgSO_4$, содержащих заданные количества последней соли (15 и 35 мол. на 1000 H_2O), были определены как точки пересечения ветви шёнита в изотермах растворимости системы K_2SO_4 — $MgSO_4$ — H_2O линией, соединяющей фигуративные точки шёнита и заданного раствора $MgSO_4$. Наклон этой линии был определен путем вычисления тангенса угла, образованного ею с осью $MgSO_4$.

Приводим расчет полной теплоты растворения шёнита (т. е. интегральной, отвечающей насыщению этой солью) в растворе, содержащем 15 мол. $MgSO_4$ на 1000 мол. H_2O.

* Нетрудно показать на основании закона Гесса, что вообще соль А изменяет теплоту растворения соли В и соль В — теплоту растворения соли А в одну и ту же сторону.

Концентрация получающегося насыщенного раствора: 22,4 мол. $MgSO_4$ + 8 мол. K_2SO_4 на 1000 мол. H_2O. Этот раствор может быть получен из 22,4 мол. $MgSO_4.6H_2O$, 8 мол. K_2SO_4 и 866 мол. воды двумя путями, которые могут быть изображены уравнениями:

I. $$22{,}4\ [MgSO_4 \cdot 6H_2O] + 866 H_2O = 22{,}4 MgSO_4 \cdot 1000\ H_2O + Q_1;$$

$$8\ K_2SO_4 + 22{,}4\ MgSO_4 \cdot 1000\ H_2O = 8\ K_2SO_4 \cdot 22{,}4\ MgSO_4 \cdot 1000\ H_2O + Q_2;$$

II. $$8\ K_2SO_4 + 8\ [MgSO_4 \cdot 6H_2O] = 8\ [K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O] + Q_3;$$

$$14{,}4\ [MgSO_4 \cdot 6H_2O] + 866\ H_2O = 14{,}4\ MgSO_4 \cdot 952\ H_2O + Q_4;$$

$$8\ [K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O] + 14{,}4\ MgSO_4 \cdot 952\ H_2O = 8\ K_2SO_4 \cdot 22{,}4\ MgSO_4 \cdot 1000\ H_2O + Q_5.$$

Рассчитаем тепловые эффекты приведенных реакций, используя наши данные для теплот растворения $MgSO_4.7H_2O$ в воде (третья сверху кривая рис. 2), для теплот растворения K_2SO_4 в растворах $MgSO_4$ и получаемые расчетом по данным справочника Биховского и Россини [12] значения теплот реакций:

$$MgSO_4 \cdot 6H_2O + H_2O = MgSO_4 \cdot 7H_2O \qquad (3)$$

и

$$K_2SO_4 + MgSO_4 \cdot 6H_2O = K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O. \qquad (4)$$

Данные справочника относятся к 18°. За отсутствием достаточно точных данных для теплоемкости солей мы не пересчитываем этих данных на 25°. Вызываемая этим неточность не искажает результатов, по крайней мере качественно:

$$Q_1 = 22{,}4(L_{Mg \cdot 7} + H_1) = 22{,}4\,(-4390 + 3730) = -14\ 784,$$

(H_1 — теплота реакции (3))

$$Q_2 = L^1_K \cdot 8 = -4915 \cdot 8 = -39\ 320,$$

$$Q_3 = 8H_2 = 8 \cdot 3470 = 27\ 760,$$

(H_2 — теплота реакции (4))

$$Q_4 = 14{,}4\,(L_{Mg \cdot 7} + H_1) = 14{,}4\,(-4330 + 3730) = -8640,$$

$$Q_5 = Q_1 + Q_2 - Q_3 - Q_4 = -73\ 224,$$

$$L^1_{III} = -\frac{73\ 224}{8} = -9153.$$

Аналогичным путем для полной теплоты растворения шёнита в растворе с 35 мол. $MgSO_4$ на 1000 мол. H_2O (получаемый насыщенный шёнитом раствор содержит 4,6 мол. K_2SO_4 и 38,8 мол. $MgSO_4$ на 1000 мол. H_2O) находим:

$$L^{II}_{III} = -12\ 710.$$

Таким образом, с повышением концентрации $MgSO_4$ полная отрицательная теплота растворения шёнита увеличивается по абсолютной величине.

Характер второй затронутой нами системы $MgCl_2$ — $MgSO_4$ — H_2O определяется дегидратирующим действием $MgCl_2$ на $MgSO_4$, что отчетливо выявляется диаграммой растворимости. Мы нашли интегральные теплоты растворения $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ в растворах, содержащих (после растворения $MgSO_4 \cdot 7H_2O$) 30—33 мол. $MgCl_2$ на 1000 мол. H_2O. Данные приведены в табл. 3 и отражены в нижней части рис. 2 (масштаб по оси ординат нанесен справа от кривой). Третья и четвертая точки получены последовательным растворением $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ в растворе, соответствующем второй точке с исправлением концентрации $MgCl_2$, соответственно количеству воды, вносимой в раствор кристаллогидратом $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Последняя точка таб-

лицы получена путем разбавления раствора, ей отвечающего, раствором $\frac{33{,}3 \text{ мол. } MgCl_2}{1000 \text{ мол.}}$, свободным от $MgSO_4$, до содержания $\frac{1{,}3 \text{ мол. } MgSO_4}{1000 \text{ мол. } H_2O}$.

При определении теплоты разбавления мы пользовались методикой, описанной Мищенко и Пропиной [10]. Она состоит в вытеснении воздухом нужного количества одного из смешиваемых растворов из сосудика, погруженного в калориметре в другой раствор. Следует отметить, что первая и последняя точки относятся к растворению в несколько более концентрированном растворе $MgCl_2$, чем три средние.

Из рис. 2 видно, что в присутствии $MgCl_2$ отрицательный тепловой эффект растворения $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ больше, чем при растворении в воде, и что наклон изотермы несколько возрастает. Эти изменения указывают на возрастание в присутствии $MgCl_2$ конкуренции ионов за воду, определяющей ход кривой теплот растворения $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ и в чистой воде.

Таблица 3

Теплоты растворения $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ в растворах $MgCl_2$; 25°

Состав получ. р-ра, мол./1000 мол. H_2O		L	Число измерений	Макс. отклонение от среднего, в %
$MgCl_2$	$MgSO_4$			
33,30	1,30	—5440	2	0,38
31,66	6,95	—5690	2	0,03
30,34	12,37	—5750	2	0,09
30,34	18,60	—5820	2	0,20
33,30	20,8	—5940	1	—

Дифференциальные теплоты растворения λ связаны с интегральными соотношениями

$$\lambda = L + c\frac{dL}{dc}, \tag{5}$$

где L — интегральная теплота растворения; c — концентрация в молях соли на определенное число молей воды (вывод этой формулы имеется, например, в [13]).

С приближением к насыщению у хорошо растворимых солей имеется тенденция к уменьшению положительных и возрастанию отрицательных значений $\frac{dL}{dc}$, приводящая в некоторых случаях к замене положительных значений этой величины на отрицательные [11]. Вследствие этого последняя теплота растворения λ_s гидрата $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, растворяющегося с поглощением тепла и имеющего, как видно из рис. 2, отрицательные $\frac{dL_c}{dc}$, отрицательна и при растворении в воде и при растворении в растворах K_2SO_4. Однако в последнем случае абсолютные значения последней теплоты растворения λ_S меньше, чем в первом, так как интегральная теплота растворения $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ от введения в растворитель K_2SO_4 становится менее отрицательной, а наклон изотерм незначительно уменьшается.

То же можно сказать и о последней теплоте растворения K_2SO_4 в растворах $MgSO_4$: с повышением концентрации $MgSO_4$ она остается отрицательной, но ее абсолютное значение уменьшается.

Наоборот, при растворении $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ в растворе $MgCl_2$ последняя теплота растворения становится более отрицательной, чем при растворении в воде, так как увеличиваются отрицательные значения как L, так и $\frac{dL}{dc}$. О ходе изотерм интегральных теплот растворения шёнита мы не имеем

данных. Однако разница в 3000 кал, полученная нами для полной теплоты растворения шёнита в растворах $MgSO_4$ с 15 и 35 мол. $MgSO_4$ на 1000 мол. H_2O, позволяет полагать, что последняя теплота растворения шёнита с повышением концентрации $MgSO_4$ также становится более отрицательной.

В соответствии со сказанным на основании уравнения (1) можно ожидать, что относительные температурные коэффициенты растворимости для K_2SO_4 в растворах $MgSO_4$ и $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ в растворах K_2SO_4 меньше, а для $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ в растворах $MgCl_2$ и шёнита в растворах $MgSO_4$ — больше температурных коэффициентов растворимости в воде.

Мы вычислили соответствующие коэффициенты по формуле $\alpha = \frac{S_{t_2} - S_{t_1}}{S_{t_1}(t_2 - t_1)}$ для рассмотренных нами систем, используя данные, приведенные в монографии Д'Анса [14], и частично данные Курнакова и Жемчужного [15] — там, где они сильно расходились с данными Д'Анса.

Температурные коэффициенты растворимости были вычислены нами для интервалов 0 — 25° и в тех случаях, когда при 50° раствор насыщен той же фазой, а также для интервала 25—50° *.

Для $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ и шёнита мы вычисляем температурные коэффициенты растворимости, выражая последнюю не только в $\frac{\text{мол.}}{1000\text{мол. } H_2O}$ безводной соли, но и в молях кристаллогидрата. Последний способ в данном случае более целесообразен, так как в уравнении (1) концентрация должна быть выражена в мольных долях именно того соединения, которым раствор насыщен, независимо от того, что с ним происходит в растворе [4]. Перечисления на мольные доли мы не делаем, так как они почти пропорциональны $\frac{\text{мол.}}{1000\text{ мол.} H_2O}$, вследствие того что мольная доля насыщающей соли сравнительно мала (не больше 0,05), получить же количественные закономерности вряд ли можно, подставляя в уравнение (1) температурный коэффициенты растворимости для широкого интервала температур, а теплоту растворения — при одной определенной температуре, уже не говоря о сложности с физико-химической точки зрения рассматриваемых систем.

Результаты приведены в табл. 4. Они подтверждают связь с теплотами растворения, намечаемую выше. Относительные температурные коэффициенты для интервала 25—50° меньше таковых для интервала 0—25°, в соответствии с общим положением, что при повышении температуры отрицательные тепловые эффекты растворения уменьшаются [8, 11].

Полученные нами результаты можно формулировать так: политермические разрезы растворимости тройных систем, при условии нанесения по оси абсцисс концентрации растворяемой соли, по оси ординат — температуры, идут менее круто, чем политермы бинарных систем, если каждая из солей компонентов системы увеличивает отрицательную или уменьшает положительную теплоту растворения другой, что связано с преобладанием в эффекте растворения конкуренции ионов за воду и что по нашим прежним данным наблюдается для наиболее гидрофильных солей [7]; в противном случае политермы разрезов тройных систем идут более круто, чем политермы бинарных.

Из-за отсутствия нужных данных по термохимии тройных систем проверить общность выведенных положений мы в настоящее время не можем. Лишь в немногих системах с резко выраженным гидрофильным характером обеих солей можно заранее с уверенностью полагать, что последняя теплота растворения каждой из них под влиянием другой станет менее положительной или более отрицательной. Такова система $LiCl$ — $MgCl_2$ — H_2O, изученная по растворимости Воскресенской и Янатьевой [16]. Ход политерм растворимости этой системы отвечает намеченным нами соотношениям.

* Для расчета температурных коэффициентов в меньшем интервале температур существующие данные для растворимостей не достаточно точны.

Таблица 4

Относительные температурные коэффициенты растворимости

($S_{ненас}$ — ненасыщающая соль; $S_{нас}$ — насыщающая соль)

Концентрация ненасыщающей соли	Концентрация насыщающей соли			Относит. темпер. коэфф. растворимости по конц. безводной соли		Относит. темпер. коэфф. растворимости по конц. кристаллогидратов	
	0°	25°	50°	0—25°	25—50°	0—25°	25—50°
$S_{ненас} = MgSO_4 \cdot S_{нас} = K_2SO_4$. Твердая фаза: K_2SO_4							
0	7,5	12,5	17	0,0266	0,0144	—	—
8	9,0	13,2	17,8	0,0187	0,0139	—	—
12	9,4	13,4	18,2	0,0187	0,0143	—	—
14	9,6	13,6	18,4	0,0167	0,0141	—	—
16	—	13,8	18,6	—	0,0139	—	—
$S_{ненас} = K_2SO_4 \cdot S_{нас} = MgSO_4 \cdot$ Твердая фаза: $MgSO_4 \cdot 7H_2O$							
0	40,0	54,5	—	0,0145	—	0,0239	—
—	38,9	58,3	—	0,0194*	—	—	—
4	40,8	55,6	—	0,0145	—	0,0327	—
$S_{ненас} = MgSO_4 \cdot S_{нас} = K_2Mg(SO_4)_2 \cdot$ Твердая фаза: $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$							
15	8,0	13,4	15,0	0,027	0,0048	0,297	0,0053
35	4,6	8,2	10,2	0,031	0,0098	0,0330	0,0105
$S_{ненас} = MgCl_2 \cdot S_{нас} = MgSO_4 \cdot$ Твердая фаза: $MgSO_4 \cdot 7H_2O$							
0	40,0	54,5	—	0,0145	—	0,0239	—
—	38,9	58,3	—	0,0194*	—	—	—
33	11,5	22,5	—	0,037	—	0,045	—
—	13,0	22,5*	—	0,029	—	—	—

Выводы

1. Впервые полностью изучена теплота растворения для тройной системы $K_2SO_4 — MgSO_4 — H_2O$, для чего получены экспериментально изотермы 25° интегральных теплот растворения K_2SO_4 в растворах шести концентраций $MgSO_4$ (5, 10, 29, 25, 35, 45 мол. $MgSO_4$/1000 мол. H_2O); на основании расчетов по этим данным построены изотермы интегральных теплот растворения $MgSO_4.7H_2O$ в растворах K_2SO_4, концентрация которого после растворения $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ отвечала 5 и 10 мол. K_2SO_4 /1000 мол. H_2O, и найдены полные теплоты растворения шёнита ($K_2SO_4.MgSO_4 \cdot 6H_2O$) в растворах 5 и 35 мол. $MgSO_4$/1000 мол. H_2O. Кроме того, экспериментально получена изотерма 25° интегральных теплот растворения $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ в растворах $MgCl_2$, концентрация которого в окончательном растворе отвечала 33—30 мол./1000 мол. H_2O.

2. Соотвественно разнице интегральных теплот растворения в воде и в растворах последние теплоты растворения $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ в растворах K_2SO_4 и K_2SO_4 в растворах $MgSO_4$ оказываются менее отрицательными, а для $MgSO_4.7H_2O$ в растворах $MgCl_2$ более отрицательными, чем соответствующие величины при растворении в воде; абсолютное значение отрицательной последней теплоты растворения шёнита возрастает с повышением концентрации растворителя — раствора $MgSO_4$.

3. Полученные результаты сопоставлены со средними относительными температурными коэффициентами растворимости в рассмотренных трой-

* Данные Н. С. Курнакова и С. Ф. Жемчужного [13].

ных системах. При сопоставлении данных для одной и той же соли, растворяемой в воде или в растворах другой соли, наблюдается параллелизм между теми и другими величинами, согласно уравнению Ле-Шателье — Шредера — вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln S}{dT} = -\frac{\lambda}{nRT^2},$$

где S — растворимость, λ_S — последняя теплота растворения, n — число ионов, образующихся из одной молекулы соли.

Академия Наук СССР
Институт общей и неорганической химии
Лаборатория расплавленных солей
Москва

Поступила
5.X.1946

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Le Chatelier, C. R. **100**, 50,1885; Изв. Ин-та физ.-хим. анализа **1**, 245, 1919 (перевод другой статьи Ле Шателье).
2. H. W. Rozeboom, Z. phys. Chem. **4**, 31, 1889.
3. J. van t Hoff, Arch. neerl. **20**, 53, 1886.
4. Ch. M. van Deventer u. H. J. van de Stadt, Z. phys. Chem. **9**, 43, 1892.
5. J. Schröder, Z. phys. Chem. **11**, 449, 1893.
6. E. Lange u. F. Dürr, Z. phys. Chem. **118**, 129, 1925.
7. Н. К. Воскресенская и К. С. Пономарева, Журн. физ. хим. **20**, 4—5, 433, 1946.
8. Н. К. Воскресенская и К. С. Пономарева, Докл. АН СССР **5**, 200, 1944.
9. Н. К. Воскресенская и А. П. Руцков, Изв. АН СССР, ОХН **5**, 795, 1940.
10. К. П. Мищенко и М. З. Пронина, Журн. общ. хим. **6**, 85, 1936.
11. Н. К. Воскресенская и Г. Н. Янковская, Сборник работ физ. хим. (печат.).
12. F. R. Bichowsky a. F. D. Rossini. The Thermochemistry of the Chemical substances, New York, 1936.
13. E. Lange, Z. phys. Chem. **116**, 161, 1925.
14. D'Ans. Die Lösungsgleichgewichte der Systeme der Salze oceanischer Salzablagerungen, 1933.
15. П. С. Курнаков и С. Ф. Жемчужный, Изв. Ин-та физ.-мат. анализа **1**, 185, 191.
16. Н. К. Воскренсенская и О. К. Янатьева, Изв. АН СССР, сер. хим. **97**, 1937.

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ СООБЩЕНИЯ И ДИСКУССИЯ

К ВОПРОСУ О ВЫЧИСЛЕНИИ СТАНДАРТНЫХ ЭНТРОПИЙ ИОНОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ

Е. Н. Гапон

В этом журнале помещена заметка Яцимирского [1] по указанному вопросу. Можно согласиться с Яцимирским в том, что для ряда ионов величины энтропии нуждаются в уточнении. Стандартные энтропии ионов в кристаллическом состоянии вычислены мною из экспериментальных энтропий соединений. Естественно, что вычисленные значения энтропии ионов в кристаллическом состоянии не могут быть точнее, чем экспериментальные данные, из которых они вычисляются. Поэтому по мере исполнения экспериментального материала значения энтропии ионов могут быть уточнены; положение здесь такое же, как и с вычислением энтропий растворенных ионов, численные значения которых, установленные на протяжении последних 10 лет, часто значительно отличаются от более старых данных.

Необходимо отметить, что часто энтропии данного соединения, определенные разными авторами, различаются на 4—5 кал/моль. град.

Приведем несколько примеров:

Li_2SO_4	38,7 [2]	35,3 [3]
$PbSO_4$	38,8 [1]	35,2 [3]
$ZnSO_4$	29,7; 34,0 [2]	30,6 [3]

Сами исходные энтропии соединений все время уточняются и чем больше известны энтропии соединений с данным катионом, тем точнее можно вычислить энтропию этого катиона.

Примем, что энтропия иона в кристаллическом состоянии определена с точностью $\pm 1 \frac{\text{кал}}{\text{моль}\cdot\text{град}}$. Тогда допустимое отклонение вычисленной энтропии соединения, состоящего из ν ионов, от опытной будет $\pm \nu \frac{\text{кал}}{\text{моль}\cdot\text{град}}$. Величина отклонения должна оцениваться по формуле (а не по абсолютной величине):

$$\Delta = \frac{S_{(\text{выч})} - S_{(\text{оп})}}{\nu} \frac{\text{кал}}{\text{моль}\cdot\text{град}}.$$

Был проведен расчет энтропии 126 соединений с использованием новых опытных данных [2, 3, 4]. Ряд значений для энтропии ионов в кристаллическом состоянии, действительно, пришлось уточнить; характер уточнений виден из следующей таблицы:

	Прежнее	Новое		Прежнее	Новое
Li^+ . . .	+ 1	+ 2	NO_3^- . . .	+ 20	+ 23
Be^{++} . . .	— 8	— 7	ClO_3^- . . .	+ 23	+ 24
Sr^{++} . . .	+ 7	+ 3	BrO_3^- . . .	+ 30	+ 27
Ba^{++} . . .	+ 11	+ 6	JO_3^- . . .	—	+ 28
Cd^{++} . . .	+ 2	+ 3	S^{--} . . .	+ 16	+ 14
Mn^{++} . . .	+ 5	+ 3	SO_4^{--} . . .	+ 32	+ 28
Hg_2^{++} . . .	+ 18	+21	PO_4^{---} . . .	+ 30	+ 28

Как показали расчеты, отклонения распределяются следующим образом:

	$\Delta \frac{кал}{моль \cdot град}$	Число соединений абс.	в %
Меньше . . .	1,0	104	82,5
Между . . .	1,0 и 1,5	15	11,9
Между . . .	1,5 и 2,0	4	1,6
Между . . .	2,0 и 2,5	2	3,2
Свыше . . .	2,5	1	0,8

Эти результаты не только подтверждают правило аддитивности энтропий кристаллических соединений, но и делают весьма вероятными значения энтропий отдельных ионов. Вероятно и ряд других значений энтропий отдельных ионов будет уточняться по мере накопления экспериментального материала.

Что касается энтропий двух соединений, указанных Яцимирским, а именно Be_3N_2 и Si_3N_4, то я согласен с ним в том, что они не укладываются в рамки разработанной мною схемы.

Поступила
3. II. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Б. Яцимирский. Журн. физ. хим. 21, 629, 1947.
2. Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, Erg. II, 1603.
3. Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, Erg. III, 2852.
4. R. R. Wenner, Thermochemical calculations, 179, 1941.

СОДЕРЖАНИЕ

Е. Н. Гурьянова. Дипольные моменты и структура органических сульфоамидов 633

К. В. Чибисов, А. А. Титов и А. А. Михайлова. Новые данные о природе фотографической чувствительности 643

О. А. Цуханова. Восстановление CO_2 углем на стенках углеродного канала 653

С. Я. Пшежецкий и Р. Н. Рубинштейн. К формальной теории совместных (сложных) реакций 659

А. В. Городецкая, А. Н. Фрумкин и А. С. Титиевская. Прилипание ртути к стеклу в растворах электролитов 675

В. Левич. Движение твердых и жидких металлических частиц в растворах электролитов. III. Общая теория 689

М. С. Арефьев, Б. А. Агранат и А. П. Керман. Диэлектрические коэффициенты и коэффициенты абсорбции пальмитиновой кислоты 703

В. К. Семенченко и Л. П. Шихобалова. Поверхностное натяжение растворов расплавленных солей. II 707

И. Р. Кричевский и Е. С. Лебедева. Растворимости азота и углекислого газа в метаноле под давлением 715

И. Р. Кричевский и Н. Е. Хазанова. Система железо — азот при высоких давлениях . . . 719

Н. А. Трифонов, В. Ф. Усть-Качкинцев и Б. Я. Тейтельбаум. Электропроводность систем, образованных водой с фенолом, пиперидином и хлоралем 735

М. Г. Гоникберг. Растворимость газов в жидкостях под давлением 745

Н. К. Воскресенская и Г. Н. Янковская. К термодинамике растворимости в тройных водных соляных системах 749

Предварительные сообщения и дискуссия

Е. Н. Гапон. К вопросу о вычислении стандартных энтропий ионов в кристаллическом состоянии 759

CONTENS

E. N. Gur'yanova. The Dipole Moments and Structures of Organic Sulphoamides 633

K. V. Chibisov, A. A. Titov and A. A. Mikhailova. New Data on the Nature of Photographic Sensitivity. 643

O. A. Tsukhanova. The Reduction of CO_2 by Carbon on the Walls of a Carbon Canal 653

S. Ya. Pshezhetskii and R. N. Rubinshtein. On the Formal Theory of Simultaneous (Complex) Reactions 659

A. V. Gorodetskaya, A. N. Frumkin and A. S. Titievskaya. The Adhesion of Mercury to Glass in Solutions of Electrolytes 675

V. Levich. The Motion of Liquid and Solid Metallic Particles in Solutions of Electrolytes. III. General Theory 689

M. S. Aref'ev, B. A. Agranat and A. P. Kerman. The Dielectric Coefficients of Absorption of Palmitic Acid. 703

V. K. Semenchenko and L. P. Shikhobalova. The Surface Tension of Solutions of Fused Salts. II 707

I. R. Krichevskii and E. S. Lebedeva. The Solubilities of Nitrogen and Carbon Dioxide in Methanol under Pressure . . . 715

I. R. Krichevskii and N. E. Khazanova. The System: Iron — Nitrogen at High Pressures . 719

N. A. Trifonov, V. F. Ust'-Kachkintsev and B. Ya. Teitel'baum. The Electroconductivity of Systems formed by Water and Phenol Piperidine and Chloral 735

M. G. Gonikberg. The Solubility of Gases in Liquids under Pressure 745

N. K. Voskresenskaya and G. N. Yankovskaya. The Thermodynamics of Solubility in Ternary Aqueous Salt Systems . 749

Preliminary Communications and Discussion

E. N. Gapon. On the Question of the Calculation of the Standard Entropies of Ions in the Crystalline State. 759

Подписано в печать 18.VI 1947 г. Печ. л. 8+1 вклейка А07141

Уч.-изд. л. 13,6 Тираж 3400 экз. Цена 12 руб. Заказ № 2596

2-я типография Издательства Академии Наук СССР

Москва, Шубинский, 10

Цена 12 руб.